

Minerva - Fachserie
Naturwissenschaften

Michael Tausch

**Theoretische und
experimentelle
Untersuchungen von
Valenzisomerisierungen**

1981



Minerva Publikation München



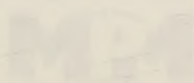
Digitized by the Internet Archive
in 2026

Minerva-Fachbereich
Naturwissenschaften



Michael Tjebk

Theoretische und
experimentelle
Untersuchungen von
Valenzenergieverteilungen

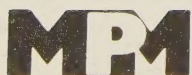


Minerva Publikation München

Minerva - Fachserie
Naturwissenschaften

Michael Tausch

**Theoretische und
experimentelle
Untersuchungen von
Valenzisomerisierungen**



Minerva Publikation München

Diese Arbeit hat dem Promotionsausschuß Dr. -Ing. / Dr. rer. nat. der Universität Bremen als Dissertation unter dem Titel „THEORETISCHE UND EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN VON VALENZISOMERISIERUNGEN“

Photochemische und thermische Umlagerungen in Tribenzo [12] annulenen und in 2, 3; 6, 7; 10, 11-Tribenzotetracyclo [6. 4. 0. 0⁴. 12. 0⁵, 9] dodeca-2, 6, 10-trien. Das Modell des Konnektivitätsgraphen zur Beschreibung von Valenzisomerisierungen (CH)_n-Systemen“ vorgelegen. An dem Promotionsverfahren haben Dr. Peter-Jörg Plath (Bremen) und Prof. Dr. Dieter Wöhrle (Bremen) als Gutachter mitgewirkt. Das Kolloquium hat am 27. Februar 1981 stattgefunden.



CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Tausch, Michael:

Theoretische und experimentelle Untersuchungen von Valenzisomerisierungen / Michael Tausch. — München : Minerva-Publikation, 1981.

(Minerva-Fachserie Naturwissenschaften)

ISBN 3-597-10346-4

gedruckt mit Unterstützung der Universität Bremen

© 1981 by Universität Bremen

Minerva Publikation Saur GmbH, München

Druck / Binden: Hain-Druck GmbH, Meisenheim/Glan

Printed in the Federal Republic of Germany

A b s t r a c t

Tausch, Michael W.:

THEORETISCHE UND EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN VON VALENZ-ISOMERISIERUNGEN

=Photochemische und thermische Umlagerungen in Tribenzo [12] annulenen und in 2,3;6,7;10,11-Tribenzotetracyclo [6.4.0.0^{4,12}.0^{5,9}]dodeca-2,6,10-trien. Das Modell des Konnektivitätsgraphen zur Beschreibung von Valenzisomerisierungen in (CH)_n-Systemen=

Eine neue Synthese des all-trans Tribenzo [12]annulens (1) und dessen Valenzisomerisierung zu dem 2,3;6,7;10,11-Tribenzotetracyclo [6.4.0.0^{4,12}.0^{5,9}]dodeca-2,6,10-trien (2) wurden durchgeführt. Für die Umlagerung von 1 in 2 sind eine photochemische trans-cis Isomerisierung, gefolgt von einer [2+2+2] Cycloaddition verantwortlich. Der Abbau von 2 zu Phenantren und Naphtalin wurde erstmalig durchgeführt und als Zweistufenprozeß, bestehend aus einer photochemischen [2+2] Cycloreversion und einer thermischen Retro-Diels-Alder Reaktion erklärt. Das im Rahmen der Arbeit neu entwickelte Modell des Konnektivitätsgraphen zur Beschreibung von Valenzisomerisierungen hat als Grundlage die Hypothese der endosphärischen Struktur des Molekülreaktionsraumes in n-Zentrenkonzentrierten Reaktionen. Die Aussagekraft des Modells betreffend topologisch bevorzugte Umlagerungen wird anhand von Literaturdaten zu bekannten Valenzisomerisierungen in (CH)₆- und (CH)₇⁺-Systemen überprüft und mit den eigenen experimentellen Ergebnissen korreliert. In bestimmten Spezialfällen stimmen die Aussagen des Modells mit den Woodward-Hoffmann Regeln überein. Darüber hinaus erlaubt das Modell neue Aussagen betreffend Valenzisomerisierungen in (CH)_n-Systemen, entartete Valenztautomerisierungen, cyclische und polyedrische Bindungsdelokalisation und Eigenschaften von Molekülen mit isospektralen Graphen. Die Möglichkeit einer polyedrischen Bindungsdelokalisation in der Käfig-Verbindung 2 wird aufgrund modelltheoretischer Berechnungen und Überlegungen vorausgesagt und mit Experimentaldaten belegt.

FÜR GERTRUD UND CHRISTOPHER

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie in Bukarest unter Anleitung von Frau Prof. Dr. E. Cioranescu-Nenitzescu durchgeführt. Ihr gilt mein aufrichtiger Dank für die Betreuung meiner ersten Schritte auf dem Gebiet der organisch-chemischen Forschung, für die vielen lehrreichen Gespräche und für die Hilfe aus jüngster Zeit bei der Entstehung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt ferner Frau Dr. A. Bucur für die wertvolle Hilfe in der Arbeitstechnik der organischen Synthese und Herrn Dr. M. Elian für die zahlreichen anregenden Diskussionen betreffend Strukturprobleme organischer Verbindungen.

Weiterhin möchte ich allen Kollegen vom Institut für Organische Chemie Bukarest danken, die mir wertvolle Hilfe bei der Strukturaufklärung der beschriebenen Verbindungen geleistet haben.

Herrn Ass.-Prof. Dr. P.J. Plath aus der Forschungsgruppe "Angewandte Katalyse" der Universität Bremen spreche ich für die Betreuung des Theorieteils der Arbeit, für die zahlreichen, anregenden Gespräche, für die Art der fruchtbaren Zusammenarbeit in den letzten 4 Jahren an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aus.

Herrn Dr. E.C. Haß danke ich für die fruchtbaren Diskussionen auf dem Gebiet der Spektraltheorie der Graphen und für die wertvolle Hilfe bei der Erstellung der Rechenprogramme.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Forschungsgruppe "Angewandte Katalyse" bedanken, die mir in vielen Gesprächen wertvolle Hilfe geleistet haben.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. <u>Einführung</u>	4
1.1. Valenzisomerisierungen. Begriffsbestimmung, theoretische und praktische Bedeutung.	4
1.2. Problemstellung der Arbeit	6
2. <u>Valenzisomerisierungen von 5,6(trans);11,12(trans); 17,18(trans)-Tribenzo[a,e,i]cyclododecen <u>1</u> und von 2,3;6,7;10,11-Tribenzotetracyclo[6.4.0.0^{4,12}. 0^{5,9}]dodeca-2,6,10-trien <u>2</u></u>	9
2.1. Synthese und Eigenschaften von <u>1</u>	9
2.2. Valenzisomerisierung von <u>1</u> zu <u>2</u>	19
2.3. Versuche zur chemischen trans-cis Isomerisierung einer Doppelbindung in <u>1</u>	24
2.4. Photochemische und thermische Umlagerungen von <u>2</u>	33
2.5. Mechanistische Vorschläge	37
3. <u>Vorhandene Modelle zur Beschreibung von Valenzisomerisierungen</u>	40
3.1. Die Woodward-Hoffmann Regeln	40
3.2. Die Dewar-Zimmermann Regeln	44
3.3. Das graphentheoretische λ -Modell für pericycli- sche Reaktionen	45
3.4. Konfigurationswechselwirkungsanalyse von Epiotis	46
4. <u>Das Modell des Konnektivitätsgraphen</u>	48
4.1. Hypothese der nicht-pericyclischen, endosphäri- schen Struktur im Übergang einer konzertierten Valenzisomerisierung eines (CH) _n -Kohlenwasser- stoffes	48

	Seite
4.2. Allgemeine semantische und syntaktische Forderungen an den zu benutzenden Formalismus. Der Konnektivitätsgraph G^*	51
4.3. Kantenbewertung auf dem Konnektivitätsgraphen G_i^*	57
4.4. Spektralverhalten des Konnektivitätsgraphen G_i^* ...	61
4.5. Die $E(R)$ -Funktion	63
4.6. Kreuzungsverhalten der $E(R)$ -Kurven und Möglichkeit des Übergangs $G_i \rightleftharpoons G_j$. Topologischer Verwandtschaftsgrad	66
 5. <u>Topologische Verwandtschaften und Valenzisomerisierungen in $(CH)_6$-Systemen</u>	 71
5.1. Literaturdaten zu Valenzisomerisierungen in $(CH)_6$ -Systemen	71
5.2. Der Graph der topologischen Verwandtschaften in $(CH)_6$ -Systemen	74
5.3. Diskussion der Ergebnisse	78
 6. <u>Vergleich der Aussagen des Modells des Konnektivitätsgraphen mit den Woodward-Hoffmann Regeln</u> ...	 80
 7. <u>Der vollständige Graph als Referenzstruktur für die Berechnung von Delokalisationsenergien</u>	 86
7.1. Methoden zur Berechnung von Delokalisationsenergien	86
7.2. K_n als Referenzstruktur	89
7.3. Topologische Delokalisationsindices (TDI) für $R \rightarrow \infty$	92
7.4. Topologische Delokalisationsindices (TDI) für $R (0, \infty)$	98
 8. <u>Topologische Verwandtschaften und Umlagerungen in $(CH)_7^+$-Carbokationen</u>	 103

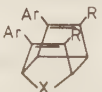
	Seite
8.1. Bedeutung und Klassifizierung der Umlagerungen in Carbokationen	103
8.2. Stabile $(\text{CH})_7^+$ -Carbokationen	106
8.3. Topologische Verwandtschaften und topologische Delokalisationsindices TDI für valenzisomere $(\text{CH})_7^+$ -Carbokationen	110
8.4. Diskussion der Ergebnisse	112
8.4.1. Topologische Verwandtschaften und konzertierte Übergänge in $(\text{CH})_7^+$ -Carbokationen	112
8.4.2. Topologische Delokalisationsindices TDI und relative Stabilitäten in $(\text{CH})_7^+$ -Carbokationen	115
9. <u>Moleküle mit isospektralen Graphen</u>	118
9.1. Begriffsbestimmung und Zielsetzung	118
9.2. Aufhebung der Isospektralität	121
9.3. Signifikante Bereiche des Parameters R	125
9.4. Aussagen über Eigenschaften von Molekülen mit isospektralen Graphen	129
10. <u>Zusammenfassung</u>	133
11. <u>Literaturverzeichnis</u>	137
Anhang (graphentheoretische Definitionen)	A1

1. Einführung

1.1. Valenzisomerisierungen. Begriffsbestimmung, theoretische und praktische Bedeutung.

Die intramolekularen Umordnungen von σ - und π -Bindungen bei denen kein Substituentenwechsel stattfindet, die in einem Schritt verlaufen und den Orbitalstimmieeregeln¹⁾ gehorchen, werden als Valenzisomerisierungen bezeichnet²⁾.

In der Tabelle 1 sind Beispiele für diejenigen Reaktionstypen angeführt, die nach der Klassifikation von Woodward und Hoffmann¹⁾ bisher am häufigsten für Valenzisomerisierungen verantwortlich gemacht wurden.

Nr.	Edukt	Produkt	Bezeichnung d. Reaktion	Lit.
1			Konrotatorische elektro-cyclische Reaktion	2)
2			[2+2]-Cycloaddition	3)
3			[2+2+2]-Cycloaddition	4-6)
4			[3,3]-sigmatrope Reaktion (Cope-Umlagerung)	7)

Tab. 1: Beispiele einiger Valenzisomerisierungen

An den hier ausgesuchten Beispielen wird deutlich, warum in der obigen Definition strukturelle und mechanistische Gesichtspunkte gebraucht wurden:

- a. Man könnte das Produkt aus Beispiel 4 als Edukt ansehen, bei dem ein Platzwechsel der Substituenten stattgefunden hat (dann müßte es sich hier also um keine Valenzisomerisierung handeln);
- b. das Produkt aus Beispiel 2 kann thermisch, obwohl das Symmetrie-verboten ist,¹⁾ in das Edukt übergehen (dieser Retro-cycloadditionsprozeß dürfte also auch nicht als Valenzisomerisierung bezeichnet werden).

Die Bestimmung des Begriffs Valenzisomerisierung kann als noch nicht abgeschlossen betrachtet werden und es ist vorauszusehen, daß dieser Begriff ein ähnliches Schicksal wie die Begriffe Aromatizität und Katalyse haben wird.

Trotzdem, oder gerade deshalb wurde in den letzten 20 Jahren auf dem Gebiet der Valenzisomerisierungen so viel gearbeitet, wie kaum auf einem anderen. Es wurde festgestellt, daß Valenzisomerisierungen sowohl unter ausschließlicher Beteiligung von C-Atomen, als auch unter Beteiligung von Heteroatomen stattfinden und zwar in neutralen, wie in ionischen und komplexierten Systemen²⁾.

Als Valenztautomerisierungen bezeichnet man jene Prozesse, bei denen die beiden (oder mehreren) Valenzisomeren infolge sehr ähnlicher thermodynamischer Stabilitäten und geringer Aktivierungsparameter für die entsprechenden Übergänge auch unter normalen Laborbedingungen in dynamischem Gleichgewicht stehen²⁾.

Automerisierungen (entartete Valenzisomerisierungen) sind ebenfalls ein Spezialfall von Valenzisomerisierungen und zwar jene, bei denen Edukt und Produkt die gleiche Konfiguration und die gleichen erlaubten Konformationen haben (siehe Beispiel 4 aus Tab. 1 mit $R = H$), aber eine Vermischung der Atome unter sich stattfindet. Systeme, die Automerisierungen unterliegen, wurden als "Moleküle mit fluktuierender Struktur" bezeichnet⁸⁾.

Die Literaturdaten über Valenzisomerisierungen sind in etlichen Monographien und Übersichtsartikeln zusammengefaßt^{1,2,9-11)}.

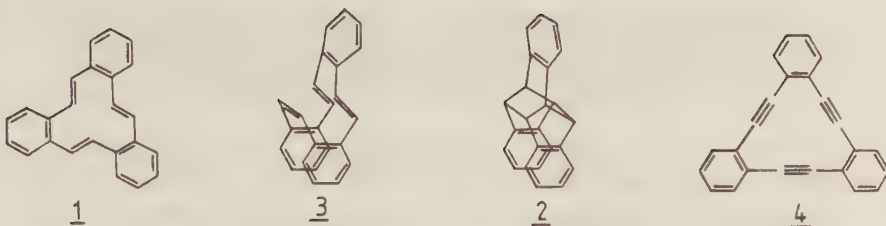
Im Bereich der Valenzisomerisierungen sind theoretisch und experimentell ausgerichtete Fragestellungen entstanden, die sowohl an sich als Fragen, als auch durch die Antworten, die sie bekommen haben einen wissenschaftlichen Fortschritt darstellen. Die Arbeiten zum Prinzip der Erhaltung der Orbitalsymmetrie^{1,12-13)}, zur Aufzählung aller möglichen Valenzisomeren¹⁴⁾, zu den Bedingungen für entartete Valenzisomerie¹⁵⁻¹⁸⁾ sind nur einige Beispiele für die theoretischen Aspekte im Zusammenhang mit Valenzisomerisierungen. Unter den experimentellen Methoden, die durch die Fragestellungen auf diesem Gebiet besondere Impulse bekommen haben, sind die synthetische Photochemie und die NMR-Spektroskopie bei variablen Temperaturen hervorzuheben²⁾.

Die Forschungen auf dem Gebiet der photochemischen unimolekularen Solarenergiespeicherung in energiereichen Molekülen¹⁹⁾ zeigen, daß auch die technische Anwendbarkeit von Valenzisomerisierungsreaktionen für wichtige Probleme, wie das der Energieversorgung in die nähere Zukunft gerückt ist.

So konnten bei den im Beispiel 2 aus der Tabelle 1 angegebenen Verbindungen durch Variation von Ar(= Ph, p-ClC₆H₄, p-MeOC₆H₄), von R(= Me, CO₂Me) und X(= CH₂, (CH₂)₂, (CH₂)₃, CH=CH-N(CO₂Et), CH=N-N(CO₂Et)) gezielt Einflüsse auf den Absorptionsbereich des Edukts, die Aktivierungsenergie der Rückreaktion und die Enthalpiedifferenz zwischen Edukt und Produkt erzeugt werden³⁾.

1.2. Problemstellung der Arbeit

Bei der Wittig-Reaktion des aus 2,2'-bis(Brommethyl)-trans-Stilben erhaltenen Phosphorilyds mit Phtalaldehyd bilden sich das all-trans Tribenzo[12]annulen 1 und die dazu valenzisomere Käfig-Verbindung 2 im Verhältnis 3:1⁴⁻⁵⁾:



H.A. Staab und Mitarbeiter nahmen an⁴⁻⁵⁾, daß hierbei primär 1 und sein geometrisches Isomere 3 entstehen, letzteres aber wegen der günstigen Stellung seiner nicht-benzenoiden Doppelbindungen sofort durch einen thermisch erlaubten $[\pi^2_s + \pi^2_s + \pi^2_s]$ Cycloadditionsprozeß¹⁾ in 2 übergeht. Diese Hypothese wurde von den genannten Autoren auch dadurch unterstützt, daß sich bei der Lindlar-Hydrierung von 4 nach Aufnahme von 3 mol H_2 ebenfalls kleine Mengen von 2 bilden⁵⁾. Dessen direkter Vorgänger, nämlich 3, konnte jedoch weder isoliert, noch spektral nachgewiesen werden.

Die einige Jahre später von einer anderen Arbeitsgruppe²⁰⁾ durchgeführte Synthese von 1 (4,7% 1 nach einer Folge von 5 Reaktionsschritten), die zur Knüpfung des C_{12} -Ringes ebenfalls intermolekulare Wittig-Reaktionen beinhaltet, lieferte kein 2.

Immerhin wurde aber die Valenzisomerisierung $\underline{3} \rightarrow \underline{2}$ von mehreren Autoren¹⁻²⁾ als Beispiel einer intramolekularen $[2+2+2]$ Cycloaddition zur Illustration der Woodward-Hoffmann Regeln angeführt.

Die sich daraus ergebende Fragestellung für den experimentellen Teil dieser Arbeit lautet wie folgt:

1. Läßt sich ein Syntheseweg für 1 finden, bei dem der letzte, zu 1 führende Schritt mit hoher Ausbeute und stereospezifisch trans abläuft und somit eine Konkurrenzreaktion zu 3 (bzw. 2) nicht stattfindet?
2. Ist es möglich (und falls ja, wie), 1 in sein Valenzisomere 2 zu überführen?
3. Kann das Auftreten von 3 als Vorgänger von 2 anhand weiterer

Experimentaldaten bestätigt oder widerlegt werden?

4. Wie verhält sich 2 thermisch und photochemisch? Treten bei eventuellen Reaktionen Valenzisomerisierungen auf?

Von besonderem theoretischem Interesse ist die Stabilität der Polyeder-ähnlichen Struktur in 2. Auch in analogen Systemen ohne ankondensierte Benzolringe²¹⁾ ist die Neigung zur Bildung von polyedrischen Strukturen vorhanden und scheint größer zu sein als²²⁾ in den zur aromatischen Konjugation fähigen 10-Zentrensystemen.

Die Entwicklung eines Modells, das qualitative Aussagen zur Stabilität monocyclischer (z.B. 1 ohne Benzolringe) Strukturen im Vergleich zu polyedrischen Strukturen gleicher Zentrenzahl (z.B. 2 ohne Benzolringe) erlaubt, ist eine zentrale Fragestellung für den theoretischen Teil dieser Arbeit.

Darüber hinaus soll untersucht werden, welchen Stellenwert geometrische und topologische Kriterien für den Ablauf von Valenzisomerisierungen haben. Selbst wenn bei den Umlagerungen der für den experimentellen Teil interessierenden Verbindungen 1, 2, 3 und deren Valenzisomeren, geometrische Aspekte eine wichtige Rolle zu spielen scheinen, muß ein Modell, dessen Allgemeingrad höher sein soll als der der Orbitalsymmetrieregeln¹⁾, unter folgender Fragestellung stehen:

1. Ist es möglich, eine nur auf topologischen Eigenschaften basierende Beschreibung der Valenzisomerisierungen in delokalisierten Systemen zu erzeugen, die die Orbitalsymmetrieregeln als Spezialfälle zuläßt, jedoch einen allgemeineren Charakter hat?
2. Ist die Annahme des "pericyclischen Übergangszustandes" konzentrierter Reaktionen immer gerechtfertigt, oder kann ein System im Übergang auch andere Strukturen haben?
3. Auf welche Art und in welchem Maß kann bei der Beschreibung eines delokalisierten Systems die Komplementärstruktur der Valenzstrichformel herangezogen werden?

2. Valenzisomerisierungen von 5,6(trans);11,12(trans);17,18(trans)-Tribenzo[a,e,i]cyclododecen 1 und von 2,3;6,7;10,11-Tribenzotetracyclo[6.4.0.0.^{4,12}.0^{5,9}]dodeca-2,6,10-trien 2

2.1. Synthese und Eigenschaften von 1

Die Bildung der Käfig-Verbindung 2 als Nebenprodukt bei der Synthese von 1 sollte vermieden werden können, wenn alle nicht-benzenoiden Doppelbindungen im Tribenzo[12]annulen durch stereospezifisch trans ablaufende Prozesse erzeugt würden. Es ist bekannt, daß die nach dem bimolekularen E2 Mechanismus ablaufenden β -Eliminierungen stereospezifisch trans stattfinden, sofern in den entsprechenden Edukten eine antiperiplanare Konformation der zu eliminierenden Gruppen möglich ist²³⁻²⁵⁾:



Als Vorgänger von 1 käme nach diesem Verfahren ein trisubstituiertes Hexahydro-tribenzo[a,e,i]cyclododecen (z.B. 6 von Seite 10) in Frage. Wie an Dreiding-Modellen festzustellen ist, (siehe Abbildung 1) sollte in solchen Systemen die für eine all-trans Eliminierung nötige Konformation nicht nur möglich, sondern sogar die günstigste sein⁺⁾. Aus diesem Grund wurde zur Synthese von 1 die nachstehende Reaktionsfolge gewählt:

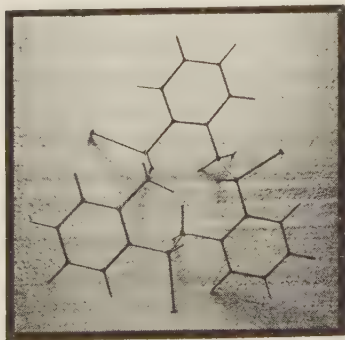
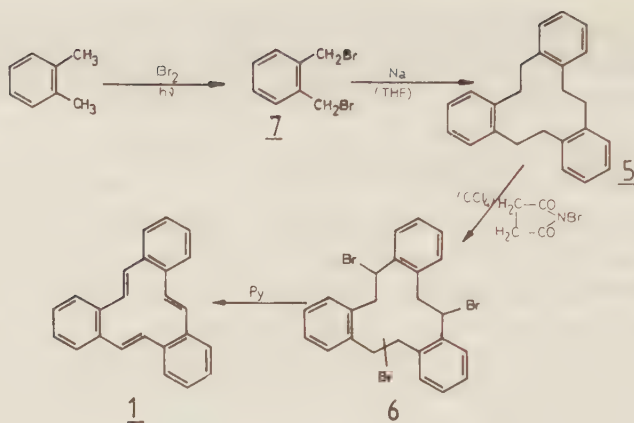


Abb. 1: Dreiding-Modell von 6

^{+) Bei dieser, wie bei allen weiteren Argumentationen, zu deren Hilfe die mechanischen}

Dreiding-Modelle herangezogen werden, muß man berücksichtigen,

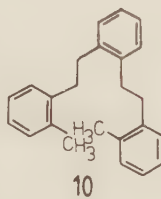
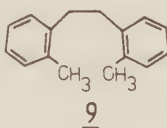
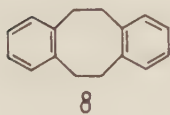


Die lichtinduzierte, radikalische Bromierung von o-Xylol mit elementarem Brom wurde nach der literaturbekannten Vorschrift²⁸⁾ durchgeführt und lieferte mit Ausbeuten von über 90% das o-Bis-(brommethyl)-benzol 7, von dem zunächst größere Mengen (etwa 2kg) hergestellt wurden.

Der zweite Syntheseschritt, die Wurtz-Reaktion von 7 mit Natrium wurde sowohl in Dioxan mit pulverisiertem Natrium nach dem Verdünnungsverfahren²⁹⁾, als auch in Tetrahydrofuran (THF) mit Natriumstücken und katalytischen Mengen von Tetraphenylethylen (TPE),

daß der Abundanzbereich²⁶⁻²⁷⁾ solcher Modelle, d.h. jener Teilbereich des Modells, dessen Elemente un Relations nicht direkt durch die Abbildung von Elementen und Relationen aus dem Original erhalten wurden, zu falschen Rückschlüssen betreffend das Original führen kann. Diese Einschränkung der Aussagekraft eines Modells hat einen prinzipiellen Charakter²⁶⁾. Die Aussagen der Dreiding-Modelle betreffend strukturelle Sachverhalte in den Systemen, mit denen hier gearbeitet wird, müssen besonders kritisch interpretiert werden. So z.B. erlauben es die Materialeigenschaften dieser Modelle nicht einmal, die Käfig-Verbindung 2 darzustellen, wenn man dazu die üblichen sp^2 - und sp^3 -Einheiten benutzt. Demgegenüber erwiesen sich Modellbetrachtungen zur Abschätzung der konformationellen Verhältnisse in verschiedenen substituierten Tribenzo[12]annulenen als zweckmäßig.

nach der erstmals von Müller und Röscheisen beschriebenen Methode³⁰⁾, durchgeführt. Unter den Reaktionsprodukten befanden sich neben dem Hexahydro-tribenzo[a,e,i]cyclododecen 5 und dem Tetrahydro-dibenzo[a,e]cyclooctatetraen 8 (zusammen 40-50%) auch die Verbindungen 9 und 10, sowie kleine Mengen weiterer, nicht identifizierter Oligomere.



Als bequemste und zu den besten Ausbeuten an 5 und 8 führend, erwiesen sich die folgenden Reaktionsbedingungen:

5,6;11,12;17,18-Hexahydro-tribenzo[a,e,i]cyclododecen 5:

In einen Dreihalskolben, der mit mechanischem Rührer und Argonspülung versehen ist, werden 100 ml THF (frisch von LiAlH₄ abdestilliert), 9,2 g (0,4 mol) frisch geschnittenes Na und 1,32 g (0,004 mol) TPE gebracht. Das Na wird unter dem THF noch einmal angeschnitten und so lange gerührt, bis die Lösung sich dunkelrot färbt. Dann wird innerhalb von 8 Stunden unter Rühren und Inertgasspülung eine Lösung von 20,8 g (0,08 mol) 7 in 100 ml THF zugetropft usw. so schnell, daß die Lösung gerade noch rot bleibt. Die Lösung wird vom unreaktierten Na abdekantiert und das THF unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wird vorsichtig mit Wasser versetzt, mit Diethylether (DEE) extrahiert, auf CaCl₂ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält 9 g (100%) Reaktionsgemisch.

Zur Auftrennung des Produktgemisches wurden folgende Verfahren angewandt:

- säulenchromatographische Trennung an Kieselgel mit Petrol-ether (PE) und dann PE+3%DEE als Elutionsmittel;
- säulenchromatographische Trennung an neutralem Aluminium-oxid mit PE als Elutionsmittel;

- Vakuumdestillation und -sublimation (0.001 Torr): bei 110-125°C destilliert 8 und bei 190-220°C sublimiert 5.

Die über mehrere Chargen gemittelten Ausbeuten betrugen 23% an 8 (umkristallisiert aus Ethanol, Schmp.: 109-10°C) und 25% an 5 (aus EtOH, Schmp.: 184-5°C).

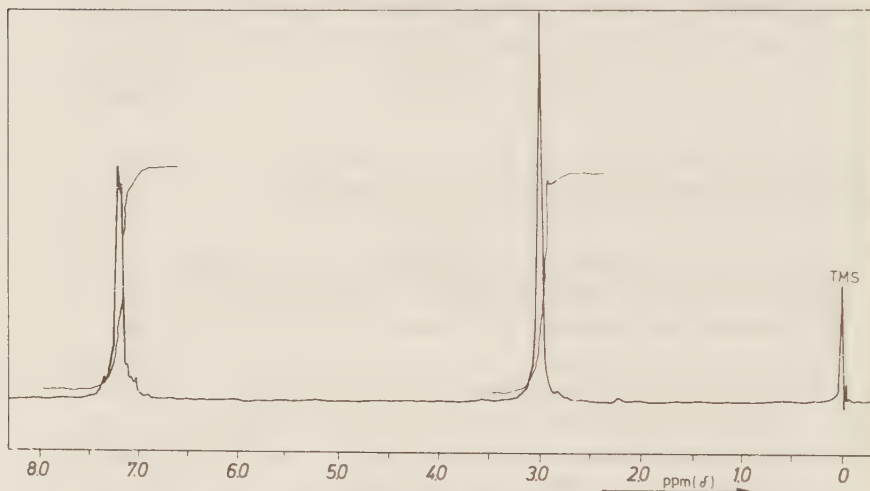
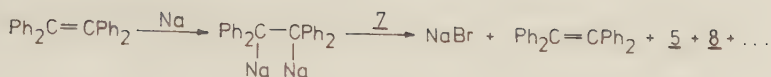


Abb. 2: ^1H -NMR Spektrum von 5 (60 MHz, $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$)

Das äußerst einfache ^1H -NMR Spektrum des so erhaltenen Hexahydro-tribenzo[12]annulens 5 besteht nur aus zwei Signalen (Intensitätsverhältnis 1:1) bei $\delta=7.2$ ppm für die aromatischen (A_2B_2) bzw. bei $\delta=3.0$ ppm für die benzyllischen Protonen und ist gleich mit dem in der Literatur²⁹⁾ beschriebenen.

Die katalytische Wirkung des TPE bei der Wurtz-Reaktion ist nach Müller und Röscheisen³⁰⁾ durch die intermediäre Bildung von Tetraphenylethandinitrium (TDNa) zu erklären. Auf diese Weise gelangt das Natrium von der Metalloberfläche in die Lösung, wo es in Gegenwart der Halogenverbindung zur Bildung von NaBr freigegeben wird:



Der Zerfall von TDNa verläuft radikalisch, wobei die Rückbildungstendenz des mesomeriestabilisierten TPE eine der treibenden Kräfte sein könnte³⁰⁾.

Die Bromierung von 5 wurde wie folgt durchgeführt:

Tribrom-5,6;11,12;17,18-hexahydrotribenzo[a,e,i]cyclododecen 6
1,5 g ($4,8 \cdot 10^{-3}$ mol) 5 wurden mit 2,53 g ($14,21 \cdot 10^{-3}$ mol)

N-Bromsuccinimid in 50 ml CCl_4 umgesetzt und 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren des Succinimids und Entfernung des Lösungsmittels wurde der gelbe Rückstand meistens gleich weiter zur Dehydrobromierung eingesetzt. Eine aus EtOH umkristallisierte Probe liefert reines 6:

Schmp.: $212-14^\circ\text{C}$ (Zersetzung);

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=3,50-3,90$ (m, 6H), $4,15-4,40$ (m), $5,00$ (t), $5,38$ (t) (zusammen 3H), $7,00-7,80$ ppm (m, 12H);

Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{Br}_3$ (549.1);

Berechnet: C 52.49 H 3.85 Br 43.66

Gefunden: C 52.03 H 3.95 Br 44.06

Es wurde auch versucht, in 5 mehr als drei Bromatome einzuführen um durch anschließende Dehydrobromierung auch C_{12} -Ringe mit Dreifachbindungen zu erzeugen. Selbst nach 6-stündigem Kochen von 5 mit 6 mol N-Bromsuccinimid konnte aber nur das oben beschriebene Tribromderivat erhalten werden.

Die Daten der Elementaranalyse und das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (siehe Abb. 3) belegen die Struktur 6. Die Aufspaltung der Signale für die drei Br-vicinalen Protonen (Multiplett bei $\delta=4,15-4,40$ ppm und zwei Triplets bei $\delta=5,00$ und $\delta=5,38$ ppm) deutet darauf hin, daß Konformationsänderungen in 6 nicht leicht stattfinden. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß in der Probe verschiedene Konfigurationen von 6 vorliegen.

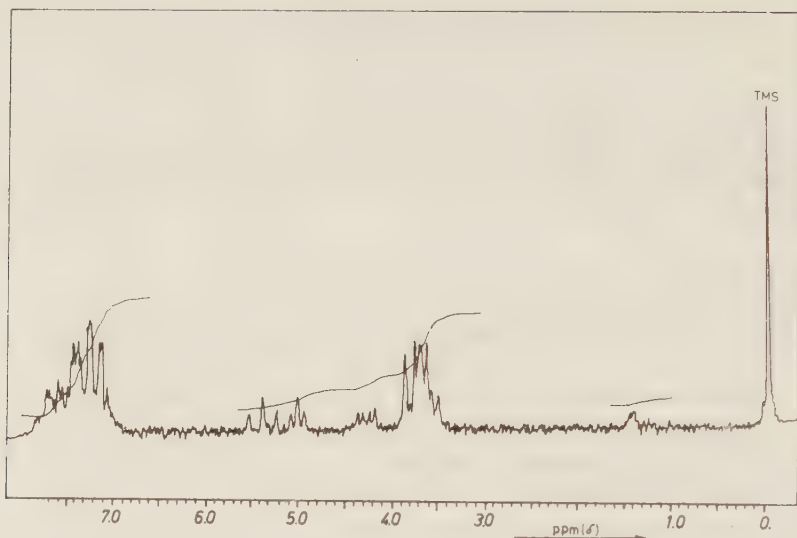


Abb. 3: ^1H -NMR Spektrum von 6 (60 MHz, CDCl_3)

Es wurde versucht, eine genaue Strukturzuordnung für 6 anhand seiner Solvolyseprodukte zu treffen. Das Tribromderivat 6 bleibt nach 3-stündigem Kochen in wäßrigem Aceton³¹⁾ unverändert und solvolysiert erst nach 15-stündigen Rückfluß in Essigsäure/Kaliumacetat. Aus dem Produktgemisch dieser Solvolyse konnte zwar eine bromfreie Komponente mit einer starken IR-Bande bei 1730 cm^{-1} ($\text{H}_3\text{COCO-}$ Gruppe) isoliert, damit aber nicht eine weitergehende Strukturaufklärung von 6 erreicht werden. Da dies bei der Problemstellung der vorliegenden Arbeit auch nicht unbedingt erforderlich war, wurden dazu keine weiteren Versuche durchgeführt.

5,6(trans);11,12(trans);17,18(trans)-Tribenzo[a,e,i]cyclododecen 1

Das Rohprodukt aus der Bromierungsreaktion von 5 wurde in 50 ml Pyridin 4 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert, mit verdünnter Na_2CO_3 Lösung und dann mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die Umkristallisation aus Aceton lieferte 0,66 g (45% bezogen auf 5) 1 mit Schmp. 220°C (Literatur⁴⁾: $219\text{--}20^\circ\text{C}$).

Das IR Spektrum des so erhaltenen all-trans Tribenzo[12]annulens 1 stimmt mit dem von Staab et al. beschrieben⁴⁻⁵⁾ überein: Es enthält die Banden der "out-of-plane" Schwingungen der trans -CH=CH- Gruppen bei 966 und 978 cm^{-1} . Die entsprechenden Banden (730 und 680 cm^{-1}), die einer cis -CH=CH- Gruppe zugeordnet werden könnten, fehlen.

Aufschluß über weitere strukturelle Merkmale in 1 liefern dessen ^1H -NMR und UV Spektren. In Abb. 4 sind anhand von Dreiding-Modellen zwei konformationelle Möglichkeiten des C_{12} -Ringes in 1 dargestellt: die ebene Konformation a) ist wahrscheinlich die ungünstigste und die Konformation b), in der die drei nicht-benzoiden Doppelbindungsebenen mit den Ebenen der jeweils benachbarten Benzolringe Winkel von $<90^\circ$ bilden, wahrscheinlich die günstigste.

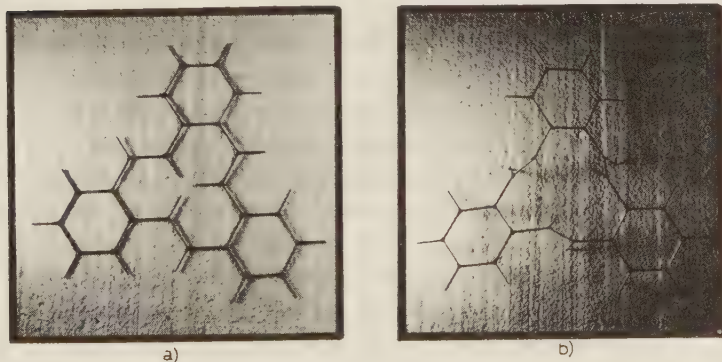


Abb. 4: Dreiding-Modelle von 1: a) ebene Konformation, b) unebene Konformation

Im ^1H -NMR Spektrum von 1, das schon veröffentlicht war⁴⁻⁵⁾, entspricht den 12 aromatischen Protonen ein A_2B_2 System bei $\delta=7.32$ (ähnlich wie bei 2) und den 6 vinyllischen Protonen ein einziges, scharfes Signal bei $\delta=7.13$ ppm (siehe Abb. 5).

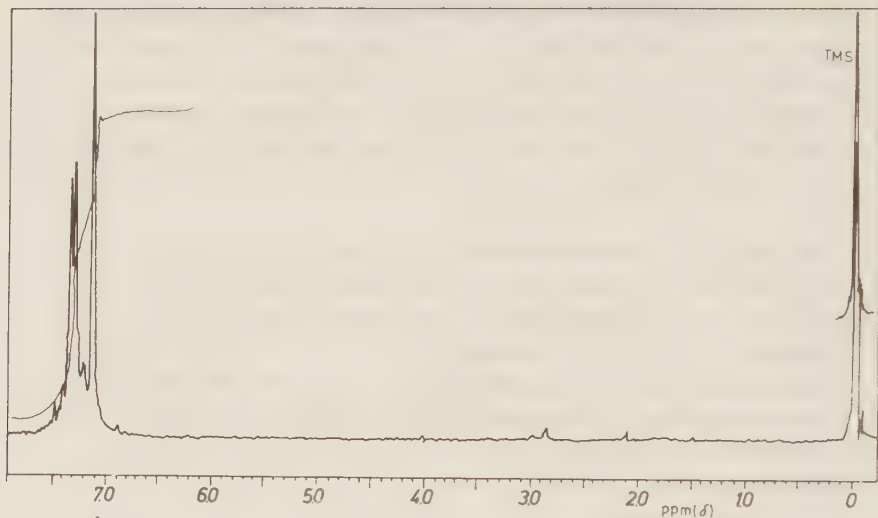
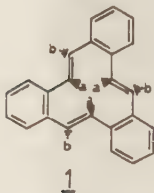


Abb. 5: ^1H -NMR Spektrum von 1 (60 MHz, CDCl_3)



Das eine Signal für alle 6 Protonen aus den Positionen a und b in 1 wurde zuerst als Beweis für die Orthogonalität der Ebenen der nicht-benzoiden Doppelbindungen zu den Ebenen der jeweils benachbarten Benzolringe angenommen⁴⁾. Dafür spräche auch

die Temperaturunabhängigkeit der Spektren beim Abkühlen der Probe bis auf -60°C ⁴⁾. Aufgrund der Analogie zu den wenig später veröffentlichten Spektren des [12]Annulens bei variablen Temperaturen³²⁻³³⁾, hielten es Staab und Mitarbeiter dann doch für wahrscheinlicher⁵⁾, daß der Winkel zwischen den Ebenen der Doppelbindungen und denen der benachbarten Benzolringe kleiner als 90° ist und daß ein leichter und schneller Platzwechsel der "inneren" (a) und "äußeren" (b) Protonen in 1 stattfindet. Diese Vermutung, die von anderen Autoren³⁴⁾ auch durch Rechnungen belegt wurde, wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch durch zusätzliche experimentelle Befunde gestützt.

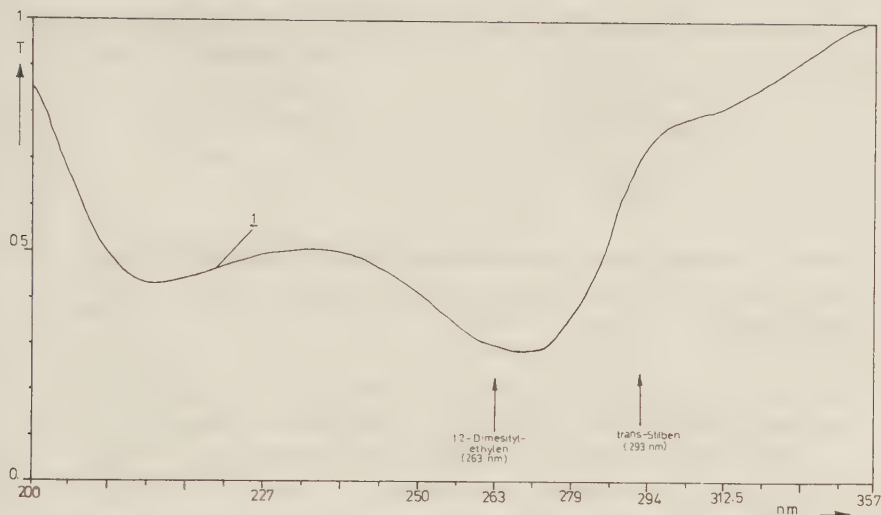


Abb. 6: UV Spektrum von 1 ($3 \cdot 10^{-5}$ m in Cyclohexan, Schichtdicke 0.5 cm)

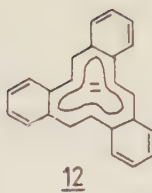
Im UV absorbiert 1 bei $\lambda_{\max} = 267.4$ nm (Literatur⁴⁻⁵): $\lambda_{\max} = 267$ nm) und verhält sich somit nicht wie trans-Stilben ($\lambda_{\max} = 293$ nm) sondern eher wie trans-1,2-Dimesityl-ethylen ($\lambda_{\max} = 263$ nm). Dies deutet ebenfalls auf eine Nicht-Planarität des Moleküls hin. Auf weitere Aspekte, die sich aus diesem Verhalten ergeben, wird bei der Diskussion des UV Spektrums von 2 noch zurückgekommen.

Durch Hydrierung an Pd/CaCO_3 geht 1 unter Aufnahme von 3 mol Wasserstoff in 2 über.

Katalytische Hydrierung von 1

In einer Mikrohydrierungsapparatur wurden 16,4 mg ($5,36 \cdot 10^{-5}$ mol) 1 in 10 ml Benzol an Pd/CaCO_3 (5% Pd) hydriert. Nach 3 Stunden wurden 3,7 H_2 (theoretisch: 3,9 ml) absorbiert. Der Rückstand nach der Entfernung des Benzols erwies sich als 2 (Schmp.: $184-5^\circ\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$ Spektrum wie das aus Abb. 2).

Sowohl das Dianion 12 als auch das Dikation 11 sollte als C_{12} -Ring mit 14 bzw. 10 π -Elektronen aromatisch sein:



Über die Bildung eines Radikal-Anions (durch ESR charakterisiert) aus 1 mit Ka in Dimethoxyethan wurde bereits von Staab et al.⁵⁾ berichtet.

Versetzt man 1 mit Kalium in Tetrahydrofuran (unter Argon), so entsteht zunächst eine grüne Lösung, die immer dunkler wird, bis ein brauner Niederschlag ausfällt. Weder von der grünen Lösung, noch von dem sich bildenden Niederschlag konnten gute NMR Spektren hinsichtlich der Struktur der Ionen erhalten werden, denn im ersten Fall ist die Konzentration der Ionen wahrscheinlich zu gering und im zweiten die Inhomogenität des Gemisches zu groß^{+) .} Beim Trocknen unter Argon wird der Niederschlag weiß und an der Luftfeuchtigkeit wieder braun. Die Behandlung des weißen Rückstandes mit Wasser liefert unter heftiger Reaktion 1 (¹H-NMR spektroskopisch nachgewiesen) und wenig fremdes Substanzgemisch, das nicht identifiziert werden konnte.

Die Erzeugung des Dikations 11 wurde mit AlCl₃ und CH₂Cl₂ in Benzol versucht. Nach 40-minütigem Rückfluß entsteht eine rote, ölige Lösung, deren ¹H-NMR Spektrum außer den Signalen aus 1 auch nach höheren Feldstärken verschobene Signale enthält. Diese könnten 11 zugeordnet werden, da hier die diamagnetische Abschirmung der Protonen aus dem C₁₂-Ring gering sein sollte (kleine Elektronendichte/C-Atom).

Obwohl die Strukturen der Ionen 11 und 12 nicht eindeutig nachgewiesen werden konnten, zeigen die oben beschriebenen Versuche die Neigung von 1, an charge-transfer Prozessen teilzunehmen

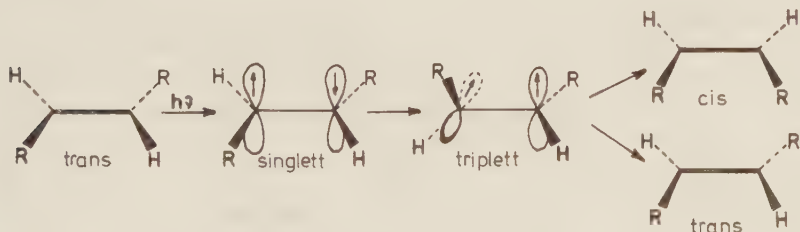
^{+) Für die Tatsache, daß die Spektren der grünen Lösungen fast nur unverändertes 1 zeigen, könnte auch die Bildung von solvatisierten Elektronen³⁵⁻³⁶⁾ als Möglichkeit ins Auge gefaßt werden.}

und zwar sowohl in Anionen-bildenden, als auch in Kationen-bildenden Reaktionsmedien.

2.2. Valenzisomerisierung von 1 zu 2

Wenn die Hypothese, daß die Käfig-Verbindung 2 sich infolge einer $[4^2_s + 2^2_s + 2^2_s]$ Cycloaddition aus dem 5,6(cis);11,12(trans); 17,18(trans)-Tribenzo[a,e,i]cyclododecen 3 (siehe Seite 7) bildet stimmt, dann sollte das all-trans Tribenzo[12]annulen 1 nach der trans-cis Isomerisierung einer seiner Doppelbindungen ebenfalls 2 liefern.

Die Überführung der (meistens thermodynamisch stabileren) trans-Olefine in ihre geometrischen cis-Isomeren ist photochemisch realisierbar³⁷⁻³⁸⁾:

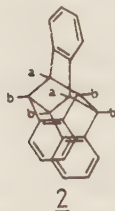


Durch Anregung eines trans-Olefins kann sich entweder direkt, oder wie oben skizziert indirekt, der metastabile Triplet-Zustand bilden, in dem die verdrillte Form energetisch begünstigt ist³⁸⁾. Daraus kann nach der Desaktivierung sowohl das trans-, als auch das cis-Olefin entstehen.

Die Bestrahlung einer etherischen Lösung von 1 lieferte tatsächlich die Verbindung 2.

2,3;6,7;10,11-Tribenzotetracyclo[6.4.0.0^{4,12}.0^{5,9}]dodeca-2,6,10-
trien 2

0,36 g ($1,17 \cdot 10^{-3}$ mol) 1 in 250 ml absolutem DEE wurden unter Argoneinleitung in einem zylindrischen Quarzreaktor mit einer 125-W-Hannovia-UV-Lampe (10 at) 1,5 Stunden bei 20°C bestrahlt. Das Reaktionsgemisch enthielt 71,8% 2 (gaschromatographisch ermittelt; siehe auch Tabelle 3). Nach Abziehen des Lösungsmittels und mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton wurden 0,13 g (36%) reines 2 erhalten. Schmp.: 252°C (Literatur⁴⁻⁵): 249,5-50,5°C).



Die Strukturzuordnung von 2 konnte anhand des ¹H-NMR Spektrums, das mit dem literaturbekannten⁴⁻⁵ übereinstimmt und mit Hilfe der UV und IR Spektren eindeutig getroffen werden.

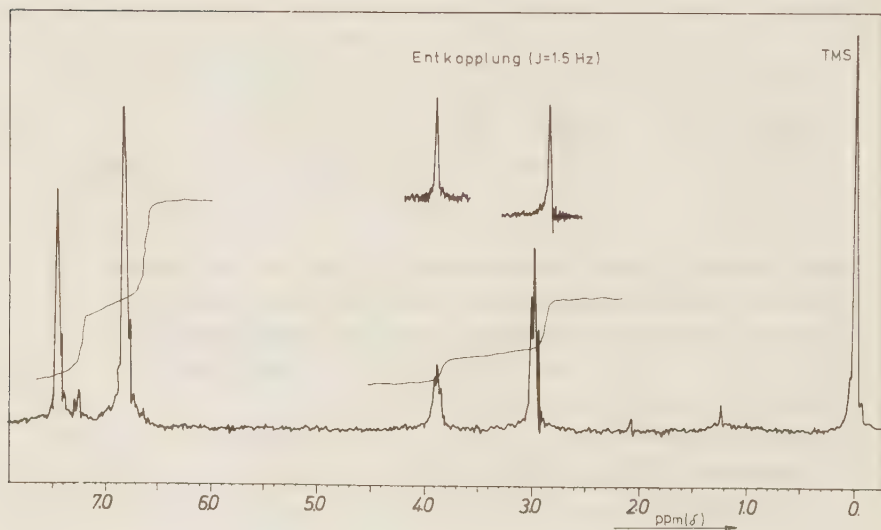


Abb. 7: ¹H-NMR Spektrum von 2 (60 MHz, CS₂)

Von den 6 nicht-aromatischen Protonen in 2 sind die vier in den mit b markierten Positionen ($\delta=3.02$ ppm, Triplett, Intensität 4) und die beiden in den Positionen a ($\delta=4.00$ ppm, Quintett, Intensität 2) jeweils untereinander magnetisch äquivalent. Die Entkopplungsversuche ergaben gleiche Werte für die Kopplungskonstanten ($J=1.5$ Hz), was mit den Literaturdaten⁴⁻⁵⁾ übereinstimmt. 8 aromatische Protonen, nämlich die der beiden nahezu parallel zueinander liegenden Benzolringe sind paarweise äquivalent und absorbieren bei höheren Feldstärken als es für aromatische Protonen üblich ist. Ihr Signal ist ein A_2B_2 System um $\delta=6.76$ ppm. Diese Verschiebung wurde durch den jeweils abschirmenden Einfluß des Ringstroms des Nachbarrings auf die Protonen der beiden unteren Ringe erklärt⁴⁻⁵⁾.

Die bisher noch nicht in der Literatur beschriebenen UV und IR Spektren von 2 bestätigen ebenfalls die Käfig-Struktur.

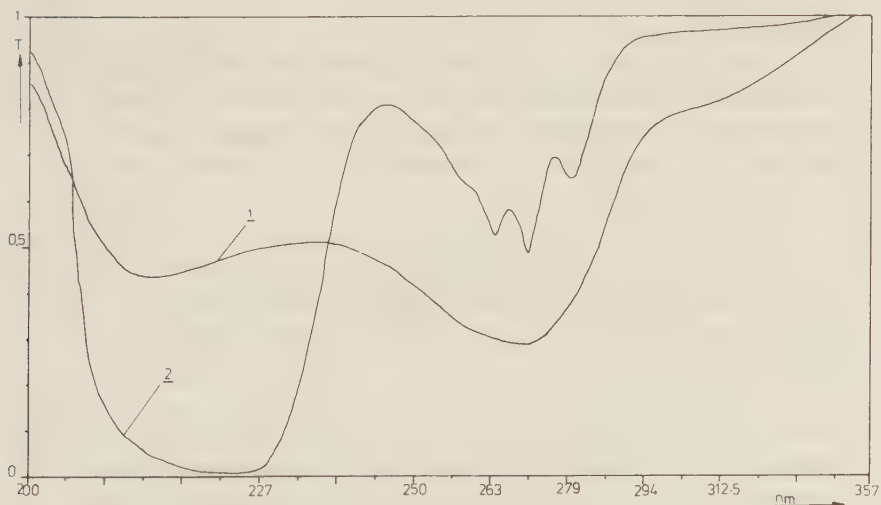


Abb. 8: UV Spektren von 1 und 2 (1: $3 \cdot 10^{-5}$ m in Cyclohexan, Schichtdicke 0,5 cm; 2: $3,3 \cdot 10^{-4}$ m in Cyclohexan, Schichtdicke 0,2 cm)

Im Bereich zwischen 260 und 280 nm weist das UV Spektrum von 2 (siehe Abb. 8) eine Feinstruktur mit drei besonders ausgeprägten Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\max} = 265 \text{ nm}$ ($\epsilon = 4300$), 271 nm ($\epsilon = 4690$) und 280 nm ($\epsilon = 2730$) auf. Diese Feinstruktur fehlt bei 1, das jedoch im gleichen Wellenlängenbereich ein sehr breites Absorptionsmaximum ($\lambda_{\max} = 267,4 \text{ nm}$; $\epsilon = 36800$) hat.

Aufgrund solcher Spektrenunterschiede kann man schließen, daß die vibronischen Zustände, aus denen in 2 elektronische Anregungen erfolgen, energetisch weiter auseinander liegen als es bei 1 der Fall ist. Dies kann dadurch erklärt werden, daß die Schwingungszustände der Benzolringe in 1 durch die des konformationell sehr beweglichen zentralen C_{12} -Rings entscheidend beeinflusst werden. Die den erlaubten Konformationen zugeordneten Schwingungszustände aus denen Anregungen stattfinden, liegen dadurch in 1 so dicht zusammen, daß die Schwingungs-Feinstruktur des UV Spektrums von 1 in den angewandten experimentellen Bedingungen verwaschen erscheint.

Da eine Überlagerung der Absorptionsmaxima von 2 ein $\lambda_{\max}$ ergäbe, das zu dem von 1 nicht sichtbar verschoben ist, dürften weniger Konjugationseffekte als vielmehr die unterschiedlichen konformationellen Beweglichkeiten in 1 (sehr beweglich) und 2 (weitgehend "starr") für die Unterschiede der UV Spektren verantwortlich sein.

In Abb. 9 wurde ein Vergleich zwischen dem IR Spektrum von 2 und dem von Hexahydro-tribenzo[12]annulen 5, das außer den Benzolringen ebenfalls nur "gesättigte" C-Atome enthält, hergestellt.

Beide Spektren zeigen bei 760 cm^{-1} die starke Bande der charakteristischen Absorption der o-disubstituierten Benzolringe. Diese Absorption rührt von "out-of-plane" Schwingungen der C-H Bindungen her, bei denen die 4 H-Atome, die noch an den Benzolringen sind, in Phase schwingen³⁹⁾. Die Position der entsprechenden Bande hängt im allgemeinen nicht von der Natur der Sub-

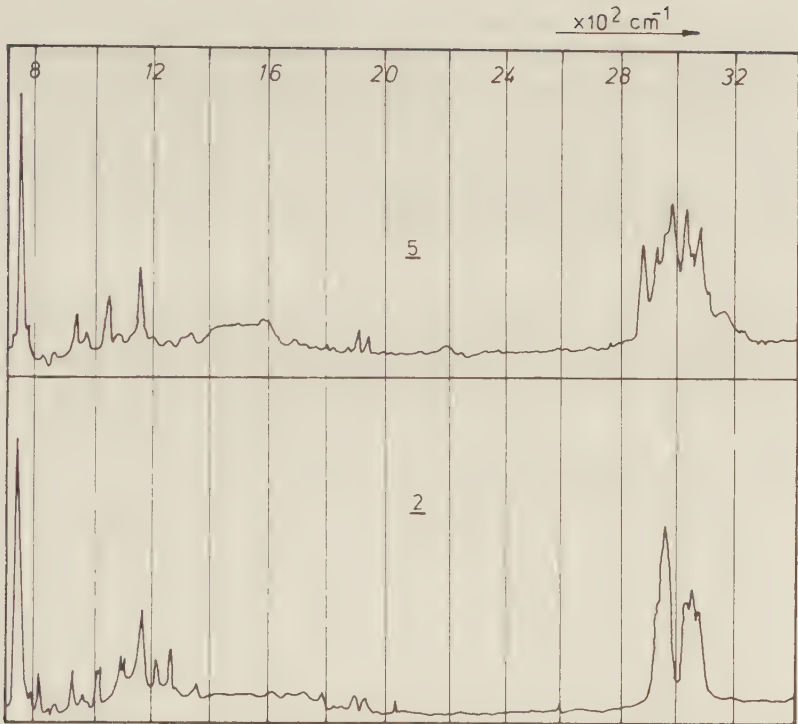


Abb. 9: IR Spektren von 5 und 2 (beide in CS_2)

stituenten sondern nur von ihrer Anzahl und ihrer Position am Ring (die ja bei 5 und 2 gleich sind) ab³⁹⁾. Im Banden-armen IR Spektrum von 2 ist die Käfigstruktur vor allem durch das Zusammenrücken der Absorptionsbanden für die "stretching vibrations" der C-H Einheiten dokumentiert. Die im Spektrum von 5 bei 2870 cm^{-1} auftretende Bande fehlt im Spektrum von 2. Diese Bande ist in 5 den C-H Schwingungen der CH_2 -Gruppen zuzuordnen und erscheint dort in dem Bereich, der eigentlich für Alkane charakteristisch ist⁴⁰⁾. Es ist bekannt⁴⁰⁻⁴¹⁾, daß in der Reihe: n-Hexan, Cyclohexan, Bicyclo[2.2.0]octan die entsprechenden Banden bei 2855 , 2900 und 2918 cm^{-1} auftreten. Die Tatsache, daß in 2 diese Absorptionsbande schon bei 2870 cm^{-1}

erscheint, ist auf die Weite des C_{12} -Rings und seine Beweglichkeit zurückzuführen. Dafür ist aber die Verschiebung der Bandenposition zwischen 5 und 2 viel größer (etwa 60 cm^{-1}) als es in der oben angeführten Reihe der Fall ist (18 cm^{-1} vom Cyclohexan zur bicyclischen Verbindung). Die IR Absorption der C-H Streck-schwingungen vom Käfiggerüst tritt also bei Frequenzen auf, die nur noch sehr wenig von denen der aromatischen C-H Einheiten abweichen.

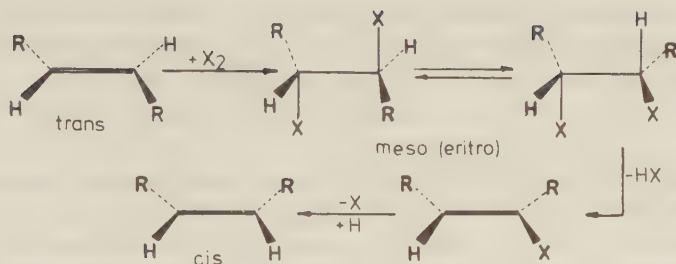
Eine weitere Strukturbestätigung von 2 ist schließlich in der Tatsache zu sehen, daß 2 unter den auf Seite 17 beschriebenen Hydrierungsbedingungen keinen Wasserstoff aufnimmt.

Auf einige strukturelle Aspekte betreffend 2 wird im theoretischen Teil dieser Arbeit weiter eingegangen (Abschnitt 7.4.).

2.3. Versuche zur chemischen trans-cis Isomerisierung einer Doppelbindung in 1

Die chemische Überführung eines trans-disubstituierten Ethylens in sein cis Isomeres ist möglich, wenn eine Halogenaddition und eine Halogenwasserstoffeliminierung, die beide stereospezifisch trans ablaufen, hintereinander durchgeführt werden und das entstandene Halogenderivat unter Konfigurationserhaltung reduziert wird⁴²⁾.

Bei der trans-Addition des Halogens X_2 an das 1,2-disubstituierte trans-Ethylen (heterolytisch über das Halonium-Ion) entsteht die meso-Form (eritro) des tetrasubstituierten Ethans mit den beiden Halogenatomen in anti-Konformation²³⁾. Diese ist in schnellem Gleichgewicht mit ihrem Rotationsisomeren (Konformeren), bei dem H und X in antiperiplanarer Stellung stehen:



Aus dieser Form erfolgt die *trans*-Eliminierung von HX unter Bildung eines Ethens bei dem die Substituenten R zwar in *cis*-Stellung stehen, das aber noch ein Halogenatom enthält. Dieses kann reaktiv (Na/NH_3) entfernt werden⁴²⁾.

Diese Reaktionsfolge wurde zunächst ausgehend von *trans*-Stilben und Brom erprobt. Es stellte sich dabei heraus, daß die Reduktion von Brom-*cis*-Stilben unter Birch-Bedingungen (Na/NH_3) bis zum 1,2-Diphenylethan führt. In etwas milderen Reaktionsverhältnissen (Zink/Ethanol) konnte nach dem oben skizzierten Verfahren *trans*-Stilben zu *cis*-Stilben invertiert werden. Die an Stilben optimierten Bedingungen für die gesamte Reaktionsfolge wurden dann an 1 angewandt.

Br_2 -Addition an das all-*trans* Tribenzo[12]annulen 1:

Zu 0,1 g ($3,27 \cdot 10^{-4}$ mol) 1 in 30 ml CCl_4 wurden bei 0-5°C 0,0523 g ($3,27 \cdot 10^{-4}$ mol) Br_2 in 100 ml CCl_4 getropft und 45 Minuten unter gelegentlichem Schütteln stehen gelassen. Nach Entfernung des Lösungsmittels bleibt ein weißer Rückstand (Schmp.: 220-40°C; Zers.) übrig, dessen ^1H -NMR Spektrum wegen schlechter Löslichkeit nicht aufgenommen werden konnte. λ_{max} im UV ist verglichen mit 1 hypsochrom verschoben. Nach Waschen mit Aceton erhält man Kristalle mit Schmp. 240-50°C (Zers.).

Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Br}_2$ (466);

Berechnet: C 61.8 H 3.85 Br 34.35

Gefunden: C 48.62 H 3.27 Br 48.35

Der viel zu hohe Bromgehalt im Produkt (siehe Ergebnis der Elementaranalyse) ließ darauf schließen, daß sich in den obigen Bedingungen auch (bzw. sogar nur) Tetrabrom-1 gebildet hat. Die Addition wurde auch in veränderten Bedingungen durchgeführt:

Zu 0,1 g ($3,27 \cdot 10^{-4}$ mol) 1 in 70 ml Essigsäure (AcOH) wurden 0,0523 g ($3,27 \cdot 10^{-4}$ mol) Br_2 in 3,35 ml AcOH getropft und 1,5 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Eindampfen von $3/4$ der AcOH bildeten sich Prismen mit Schmp. $239-47^\circ\text{C}$ (Zers.), die durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 gereinigt wurden (Schmp.: $260-3^\circ\text{C}$; Zers.).

Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Br}_4$ (623.97);

Berechnet: C 46.19 H 2.58 Br 51.22

Gefunden: C 45.7 H 2.9 Br 51.2

In beiden beschriebenen Bromierungsbedingungen werden also bevorzugt 2 mol Br_2 an ein mol 1 unter Bildung des Tetrabromderivats 13 addiert.

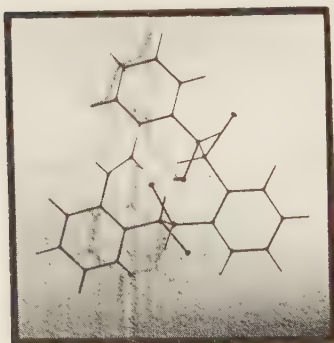
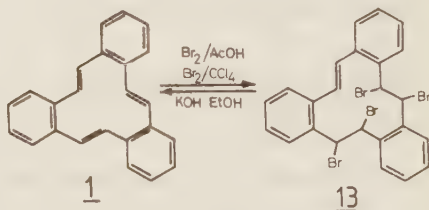


Abb. 10: Dreiding-Modell
von 13



Die vereinigten Produkte der beiden Bromierungsreaktionen, die außer dem Tetrabromderivat 13 auch unreaktiertes 1 enthielten wurden eine Stunde in konzentriertem ethanolischem KOH unter Rückfluß gekocht. Das aufgearbeitete Produkt lieferte nach der Auftrennung durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton 1

(Schmp.: $214-17^{\circ}\text{C}$) und 13 (Schmp.: $255-60^{\circ}\text{C}$; Zers.). Letzteres wurde erneut 6,5 Stunden mit KOH/EtOH unter Rückfluß behandelt, wobei es sich vollständig zu 1 umsetzte.

Die Neigung von 13, eher Dehalogenierungen als Dehydrohalogenierungen zu geben, muß mit hohen Aktivierungsbarrieren für Konformationsänderungen verbunden sein.

Der Zusammenhang des Moleküls in 13 bewirkt, daß alle Ethaneinheiten in der Konformation bleiben, in der sie sich bei der trans-Addition des Broms an 1 gebildet haben. In dieser Konformation stehen die Bromatome antiperiplanar. Aus ihr erfolgt in alkalischen Bedingungen eine Br_2 -Eliminierung (trans verlaufend) leichter als eine HBr-Eliminierung, die cis ablaufen müßte. Ähnliche Dehalogenierungen in Basen (KOH/Aceton) sind literaturbekannt³¹⁾.

Aufgrund der obigen Ergebnisse und Überlegungen wurden der geometrischen Inversion der Konfiguration an einer der drei Doppelbindungen in 1 durch die Reaktionsfolge von Seite 25 größere Erfolgchancen eingeräumt, wenn man von dem Additionsprodukt von 1 mit nur einem Halogenmolekül ausgeht und wenn es sich dabei um ein Halogen mit geringem Atomradius handelt. Deshalb wurde die Reaktionsfolge mit Cl_2 vorgenommen.

Cl_2 -Addition an das all-trans Tribenzo[12]annulen 1:

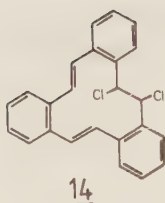
Zu 0,306 g ((10^{-3}) mol) 1 in 40 ml CHCl_3 wurden unter magnetischer Rührung und Eiskühlung 0,071 g (10^{-3} mol) Cl_2 in 15 ml eines 1:1 Gemisches $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ getropft. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde das Lösungsmittelgemisch unter Vakuum entfernt und der Rückstand aus EtOH umkristallisiert. Es wurden lange Prismen vom Schmp.: $238-41^{\circ}\text{C}$ erhalten.

Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$ (377.29);

Berechnet: C 76.40 H 4.81 Cl 18.79

Gefunden: C 75.41 H 5.00 Cl 18.91

Dem gereinigten Produkt von der Chloraddition läßt sich die Struktur 14, die des 5,6-Dichlor;11,12(trans);17,18(trans)-tribenzo[a,e,i]cyclododecens zuordnen.



Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von 14 tritt bei $\delta=5,5$ ppm ein Signal der Intensität 2 für die beiden zu den Cl-Atomen benachbarten Protonen auf (das 1,2-Diphenyl-1,2-dibromethan, das als Zwischenstufe bei den Reaktionen von Seite 25 an Stilben auftrat,

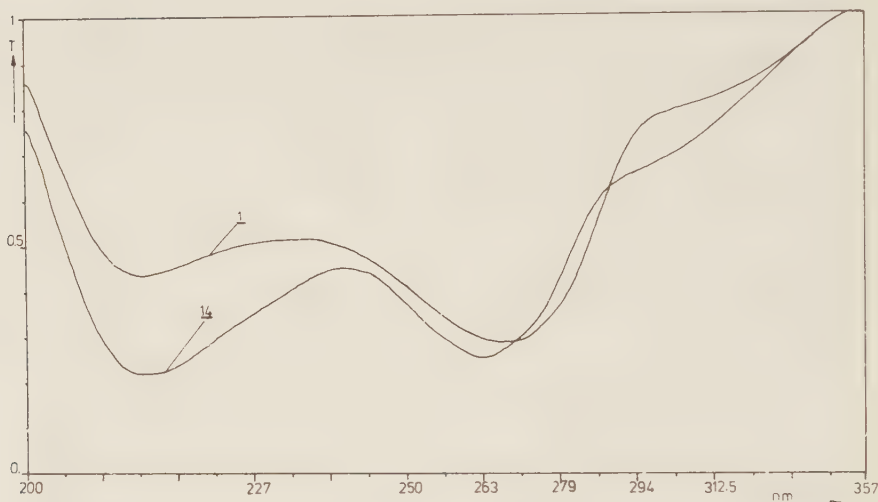


Abb. 11: UV Spektren von 14 und von 1 (14: $3 \cdot 10^{-5}$ m in Cyclohexan, Schichtdicke 0,5cm; 1: $3 \cdot 10^{-5}$ m in Cyclohexan, 0,5cm)

gibt für seine beiden Br-vicinalen Protonen ein Signal mit der gleichen chemischen Verschiebung). Das Absorptionsmaximum von 14 im UV ist bei $\lambda_{\text{max}} = 263,5$ nm und damit um knapp 5 nm gegenüber 1 verschoben.

Diese schwache Verschiebung nach kleineren Wellenlängen kann auch als Beweis dafür angesehen werden, daß 1 zwar nicht eben ist (dann müßte die Unterbrechung der Konjugation eine größere Verschiebung von λ_{max} zur Folge haben), aber auch nicht in einer starren Konformation existiert, in der die Ebenen der Doppelbindungen senkrecht auf die der benachbarten Benzolringe

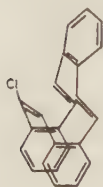
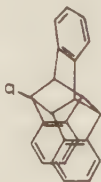
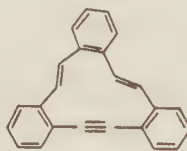
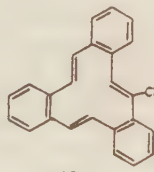
stehen. Wäre dies der Fall und wäre die Bindungsdelokalisation über den C_{12} -Ring gleich null, dann müßte es keine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von 1 zu 14 geben.

Die Dehydrochlorierung des Dichlorderivats 14 wurde zunächst nach Literaturdaten zu analogen Eliminierungen vorgenommen^{31,42)}.

Dehydrochlorierung von 5,6-Dichlor;11,12(trans);17,18(trans)-tribenzo[a,e,i]cyclododecen 14

0,03 g ($8 \cdot 10^{-5}$ mol) 14 wurden mit 0,90 g ($1,6 \cdot 10^{-2}$ mol) KOH in 16 ml EtOH 1,5 Stunden unter Rückfluß versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, mit CH_2Cl_2 extrahiert, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der Schmelzpunkt des Rückstandes war 200-05°C.

Das hierbei erhaltene Produkt absorbiert im UV bei $\lambda_{max}=283$ nm, besitzt im IR starke Banden bei 760 und 970 cm^{-1} und hat das gleiche 1H -NMR Spektrum, das von H.A. Staab und Mitarbeitern⁴³⁾ für das 11,12(trans);17,18(trans);5,6-Didehydro-tribenzo[a,e,i]cyclododecen 17 beschrieben wurde.

15161718

Unter den obigen Dehydrochlorierungsbedingungen eliminiert 14 also 2 mol HCl wobei eine Dreifachbindung entsteht.

Die zur Eliminierung nur eines HCl Moleküls aus 14 optimalen Bedingungen wurden in einer Versuchsreihe durch Variation verschiedener Parameter gesucht. Die Daten dieser Versuchsreihe sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt:

Vers. Nr.	Reagenz/ Lösungsm.	Molarität der Lag.	Molverhältnis Reagenz/ <u>14</u>	Zeit h	Temp. °C	Produkt-gemisch
1	KOH/EtOH	2	200	1,5	80	<u>17</u>
2	KOH/EtOH	0,5	50	0,33	80	<u>17</u>
3	KOH/EtOH	0,05	5	1	80	<u>17</u> + (<u>14</u>)
4	KOH/EtOH	0,5	50	3	25	<u>14</u>
5	NaOAc/EtOH	0,12	6	3	80	<u>14</u>
6	NaOAc/Dioxan	0,08	3	4	100	<u>14</u>
7	Pyridin(5ml)	-	790	3	115	<u>14</u>
9	KOH/EtOH	0,02	1	8	80	<u>14</u> + <u>18</u>

Tab. 2: Angewandte Dehydrochlorierungsbedingungen für 14 und erhaltene Produktverteilungen

Aus dem Produktgemisch von Versuch Nr. 9 (Tab. 2) wurde als Hauptkomponente (neben unreaktiertem 14) eine Verbindung isoliert (Schmp.: 220–35°C; Zers.), die bei 268 nm im UV absorbiert (1 absorbiert bei $\lambda_{\text{max}} = 267,4$ nm), ein ähnliches IR Spektrum wie 1 hat (Banden bei 966 und 978 cm^{-1}) und eine positive Beilsteinprobe gibt. Aufgrund dieser Daten wurde ihr die Struktur des 5-Chlor;5,6(trans);11,12(trans);17,18(trans)-tribenzo[a,e,i]cyclododecens 18 zugeordnet.

Wie die Ergebnisse aus Tab.2 zeigen, neigt 14 dazu, entweder kein, oder gleich zwei Chlorwasserstoffmoleküle zu eliminieren.

Wird dennoch ein HCl Molekül eliminiert (Vers.Nr. 9), so geschieht dies nicht nach der allgemeinen trans-Regel, sondern es findet eine cis-Eliminierung statt wobei sich 18 und nicht das bei einer trans-Eliminierung zu erwartende 15 oder sein Nachfolger 16 bildet.

β -Eliminierungen verlaufen hauptsächlich dann cis, wenn die antiperiplanare Stellung der beiden zu eliminierenden Gruppen nicht zustande kommen kann²³⁾. Die folgenden Bilder zeigen, daß

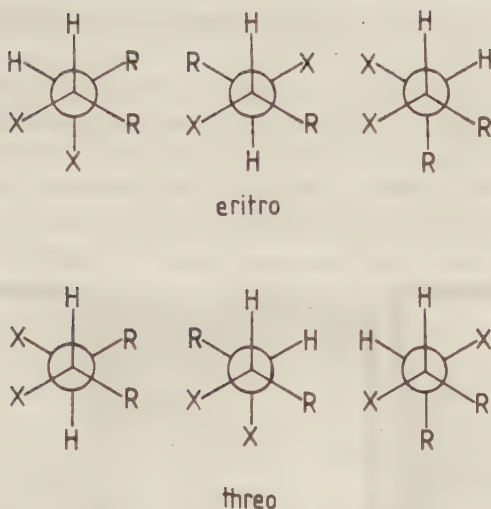


Abb 12: Gestaffelte Konformationen der eritro-(obere Reihe) und der threo-Konfiguration (untere Reihe)

bei der eritro-Konfiguration (meso-Form) einer Ethaneinheit (bei der trans-Addition an die nicht-benzenoiden Doppelbindungen in 1 bilden sich solche eritro-Konfigurationen, weil alle drei Doppelbindungen in 1 trans-Konfiguration haben) die Realisierung der Konformation, in der H und X antiperiplanar stehen (erstes Bild, obere Reihe) durch voluminöse oder sich anders irgendwie behindernde Substituenten R erschwert wird.^{+) Das hat zur Folge, daß die trans-Eliminierung von HX schwerer stattfindet, bzw. daß eine cis-Eliminierung bevorzugt wird.}

In diesem Zusammenhang ist festzustellen, daß es zwischen dem Eliminierungsverhalten von $C_6H_5-CH(CH_3)-CHCl-C_6H_5$ und dem von 14 keine Analogie gibt, obwohl die in Frage kommenden Ethaneinheiten ähnlich substituiert sind. Während im ersten Fall keine gegenseitige Behinderung der beiden Phenylreste bei der HCl-Eliminierung festzustellen ist (die eritro- und die threo-Form eliminieren gleich schnell HCl ⁴⁴⁾), scheint die Möglichkeit der Erreichung einer Konformation, in der ein H und ein Cl in

^{+) Bei der threo-Konfiguration, die durch trans-Addition an ein cis-Olefin entstehen würde, ist dies nicht der Fall.}

14 antiperiplanar stehen, sehr eingeschränkt zu sein.

Versuche an Dreiding-Modellen zeigen, daß die Konformation a) sehr mobil ist, während in der Konformation b) nicht nur durch die Lage zweier Benzolringe (die schon sehr ähnlich der aus der Käfig-Verbindung 2 ist), sondern auch durch die "Starrheit" des zentralen C_{12} -Rings, die Situation ungünstiger sein dürfte.

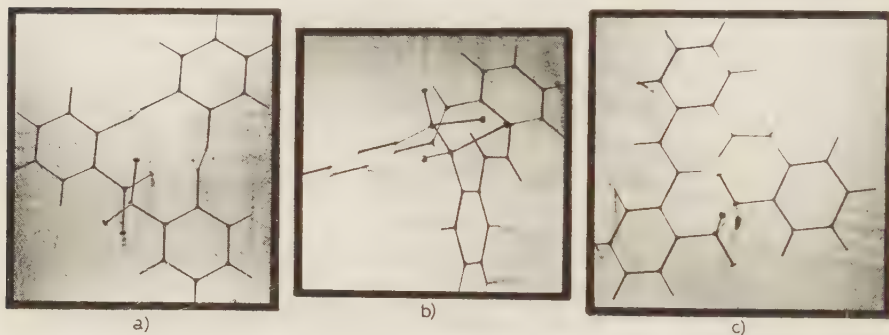


Abb. 13: Dreiding-Modelle zu Konformationen in 14: a) X,X antiperiplanar; b) H,X antiperiplanar; c) Übergangssituation zwischen a) und b)

Auch der Übergang aus der Konformation a) in die für eine trans HX-Eliminierung nötige Konformation b) sollte aufgrund der Modellbetrachtungen schwer stattfinden, da in c) die Abstoßung der Substituenten besonders groß sein müßte.

Die oben diskutierten konformationellen Aspekte können für das an 14 festgestellte Eliminierungsverhalten verantwortlich gemacht werden.

Die cis-Eliminierung des ersten HCl Moleküls erklärt auch, warum das zweite so leicht eliminiert wird: Nach der cis-Eliminierung aus 14 befinden sich in 18 das H und das Cl in anti-Stellung, was eine trans-Eliminierung aus 18 besonders begünstigt.

2.4. Photochemische und thermische Umlagerungen von 2

Die Versuche, 1 quantitativ in 2 zu überführen zeigten, daß bei längeren Bestrahlungszeiten von 1, neben 2 noch mindestens ein Produkt auftaucht.

In einer Versuchsreihe wurde die Bestrahlung in gegebenen Zeitabständen unterbrochen, der Ether abgesaugt und das Reaktionsgemisch ^1H -NMR spektroskopisch untersucht (siehe Spektren von reinem 1 und 2 in Abb.5 bzw. Abb.7). Danach wurde neues Lösungsmittel (DEE) dazugegeben und weiter bestrahlt. Es ergab sich der Konzentrationsverlauf aus Abb. 14.

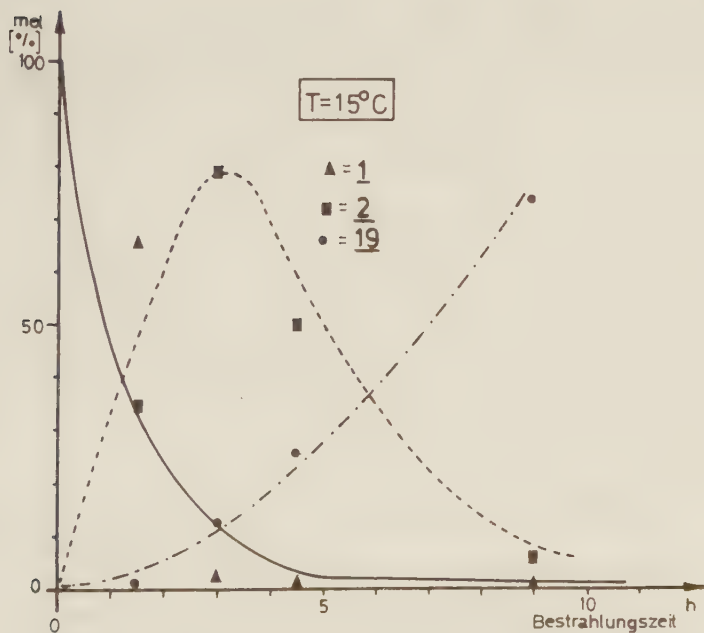


Abb. 14: Zeitliche Konzentrationsänderungen bei der Bestrahlung von 1 (^1H -NMR spektroskopisch ermittelt)

Aus der Art des Konzentrationsanstiegs der neuen Verbindung 19 ist ersichtlich, daß es sich hier um eine Folgereaktion handelt, bei der das aus 1 entstandene 2 weiterreagiert.

Zur Identifizierung von 19 wurden 38 mg ($1,24 \cdot 10^{-4}$ mol) 2 vier Stunden lang in 250 ml DEE bestrahlt und das Reaktionsgemisch an Kieselgel (Elution mit PE, dann PE + (5-50%)DEE) chromatographiert. Für die Verbindung 19 wurde aufgrund des Schmelzpunktes und der Spektren (Schmp.: $88-92^{\circ}\text{C}$; IR: keine funktionellen Gruppen; UV: typisch für polykondensierte Aromaten - siehe auch Abb. 15; $^1\text{H-NMR}$: $\delta=7.6$ (8H) und 8.5 (2H) ppm) die Struktur des Phenantrens vermutet und durch Vergleich mit einer authentischen Probe bestätigt.

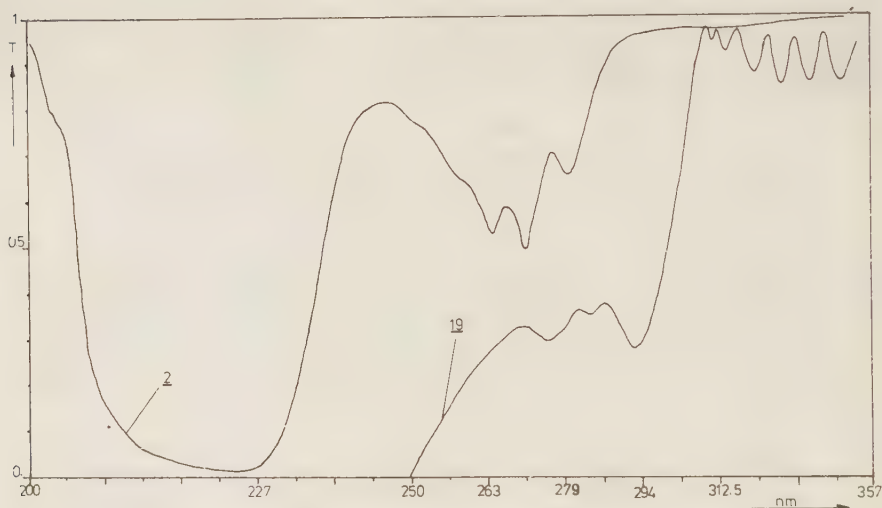


Abb. 15: UV Spektren von 2 und von 19 (2: $3,3 \cdot 10^{-4}$ m in Cyclohexan, Schichtdicke 0,2 cm; 19: etwa 10^{-5} m in Cyclohexan)

Da die Extinktionskoeffizienten der langwelligen UV-Absorptionsmaxima bei der Käfig-Verbindung 2 ($\epsilon=4700$) viel kleiner sind als die des ausgedehnter konjugierten Phenantrens 19 ($\epsilon=36500$) konnte die Phenantrenbildung UV-spektroskopisch im Bereich von

250 bis 300 nm verfolgt und eine wesentlich größere Temperaturabhängigkeit als für einen rein photochemischen Prozeß zu erwarten wäre, festgestellt werden: Die 20-minütige Bestrahlung einer 10^{-5} molaren etherischen Lösung von 2 bei 25°C und die 1-stündige Bestrahlung einer Lösung derselben Konzentration bei -2°C liefern die gleichen Mengen Phenantren.

Aus dem Auftreten des Phenantrens als Produkt der Bestrahlung von 2 wurde geschlossen, daß es sich um einen Abbau der Käfig-Verbindung handelt und daß als weiteres Reaktionsprodukt wahrscheinlich Naphtalin gefunden werden muß.⁺)

Es wurde gaschromatographisch nachgewiesen, daß bei der Bestrahlung von 2 (und von 1, jedoch nach längeren Zeiten) äquimolare Mengen Phenantren (19) und Naphtalin (20) entstehen.

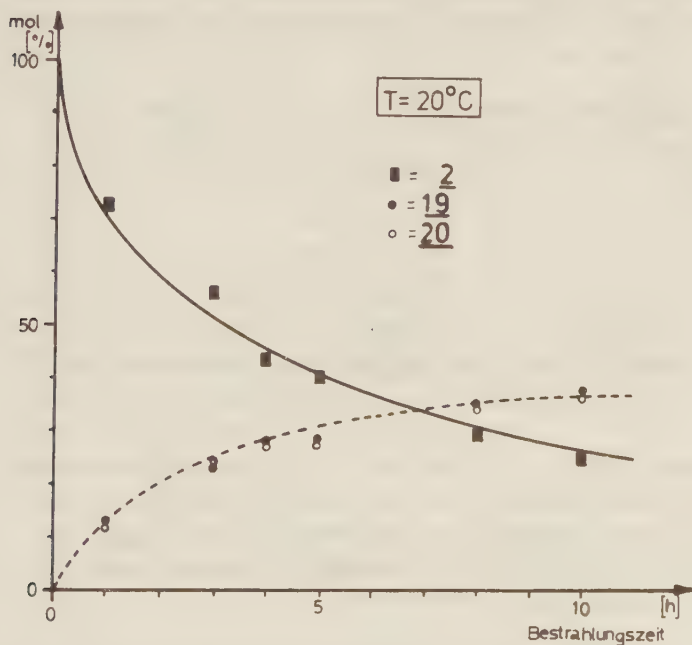


Abb. 16: Zeitliche Konzentrationsänderungen bei der Bestrahlung von 2 (gaschromatographisch ermittelt)

⁺) Die Lüftung des Reaktors und das Absaugen des Ethers unter Vakuum

Der experimentell (gaschromatographisch) ermittelte Konzentrationsverlauf von 2, 19 und 20 wurde in Abbildung 16 dargestellt und entspricht annähernd einer Kinetik 1.Ordnung. Da ein Lösungsmittelleffekt (Photosensibilisierung) bei dem Zerfall von 2 nicht festgestellt werden konnte, handelt es sich hierbei um eine echte unimolekulare Reaktion.

Aus den in Abb. 16 dargestellten kinetischen Daten und aus der UV spektroskopisch ermittelten Temperaturabhängigkeit beim Zerfall von 2 in Phenantren und Naphtalin läßt sich für diesen Prozeß eine thermische Aktivierungsenergie von etwa 21 kJ/mol abschätzen.

Die Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Konzentrationen des Edukts und der Produkte bei der Bestrahlung von 1 wurde ebenfalls auch gaschromatographisch überprüft. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt:

Temp. °C	Bestrahlungs- dauer h	mol% <u>1</u>	mol% <u>2</u>	mol% <u>19</u>	mol% <u>20</u>
25	1	42	55	1.5	1.5
25	2	2	60	19	19
25	3	0	50	25	25
-5	3	88	12	0	0
-15	3	95	5	0	0

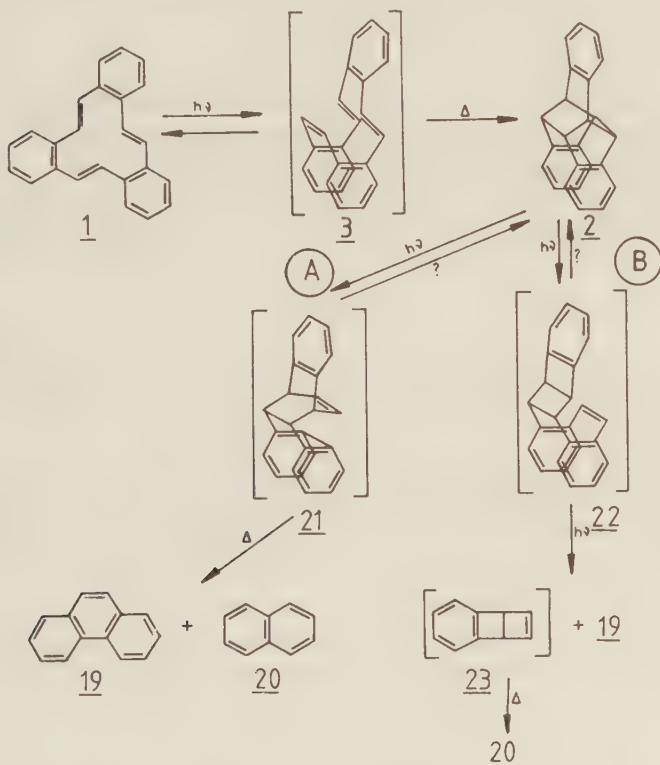
Tab. 3: Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Konzentrationen bei der Bestrahlung von 1 (gaschromatographisch ermittelt)

Sie stimmen qualitativ mit dem Verlauf der Konzentrationskurven, die ¹H-NMR spektroskopisch erhalten wurden (siehe Abb. 14) überein. Die Temperaturabhängigkeit ist auch hier deutlich und erlaubt eine Abschätzung der thermischen Aktivierungsenergie für die Umlagerung von 1 in 2 auf 50 kJ/mol.

sind wahrscheinlich dafür verantwortlich, daß in den bisher beschriebenen Versuchen kein Naphtalin gefunden wurde.

2.5. Mechanistische Vorschläge

Da einerseits sowohl 1 als auch 2 thermisch stabil sind (1 bleibt nach längerem Kochen unter Rückfluß in DEE, THF oder Benzol-Pyridin-Gemisch unverändert, 2 zeigt nach 30-minütigem Erhitzen auf 150°C ebenfalls keinerlei Veränderung) und andererseits sowohl die Valenzisomerisierung von 1 in 2, als auch der Zerfall von 2 in 19 und 20 deutlich temperaturabhängig ist, muß angenommen werden, daß beide Prozesse nicht-konzertiert ablaufen und einen photochemischen Schritt, gefolgt von einem thermischen beinhalten.



Es kann damit als bewiesen angesehen werden, daß die Käfig-Verbindung 2 tatsächlich infolge eines thermischen Cycloadditionsprozesses entsteht, für den als Edukt nur das cis-trans-trans-Tribenzo[12]annulen 3 in Frage kommt. Letzteres bildet sich photochemisch aus dem all-trans Tribenzo[12]annulen 1.

Die irreversible Abreaktion von 3 zu 2 hat eine positive thermische Aktivierungsenergie (etwa 50 kJ/mol) und ist dafür verantwortlich, daß bei genügend langer Reaktionszeit 1 vollständig verbraucht wird. Die experimentell festgestellte Irreversibilität des thermischen Prozesses $3 \rightarrow 2$ ist wahrscheinlich in der größeren Stabilität der Käfig-Verbindung 2 gegenüber 3 begründet.

Wie im Abschnitt 7.4. dieser Arbeit gezeigt wird, sollten in $(CH)_n$ -Systemen mit $n=4, 8, 12, \dots$ polyedrische Strukturen gegenüber monocyclischen stabiler sein (günstigere Bedingungen für die Bindungsdelokalisation). Nach dieser Aussage, die jedoch nicht kritiklos auch auf die Tribenzo-Analogen der $(CH)_{12}$ -Valenzisomeren angewandt werden darf (siehe Abschnitt 7.4.), sollte der C_{12} -Käfig aus 2 eine stabile Struktur sein.

Für den Zerfall von 2 wurden zwei Wege skizziert, von denen jeder mit einer thermisch verbotenen $[2_s + 2_s]$ Cycloreversion beginnt.

Der Weg B muß ausgeschlossen werden, weil danach die Phenantrenbildung temperaturunabhängig und zur Naphtalinbildung asynchron verlaufen müßte. Sowohl die UV spektroskopischen Untersuchungen beim Zerfall von 2 (siehe Seite 35) als auch die kinetischen Daten aus Abb. 16 zeigen, daß dies nicht der Fall ist. Wenn der Abbau von 2 nach dem Weg B ablaufen würde, müßte die Verbindung 23 mit Dewar-Benzol-Struktur unter den benutzten Reaktionsbedingungen nachweisbar gewesen sein, weil sie unter diesen Bedingungen nicht sofort zu Naphtalin isomerisiert⁴⁵⁾.

Der Weg A beinhaltet als einzige Zwischenstufe das Diels-Alder Addukt des Phenantrens mit Naphtalin. Es könnte sich photoche-

misch aus 2 bilden und symmetrie-erlaubt, thermisch durch $[4_s + 2_s]$ Cycloreversion in die beiden Aromaten 19 und 20 zerfallen.

Dieser Mechanismus wird durch das gleichzeitige Auftreten gleicher Konzentrationen von 19 und 20 (siehe Abb. 16) und durch die Temperaturabhängigkeit des Zerfalls von 2 gestützt.

Berechnungen nach dem Modell des Konnektivitätsgraphen führen ebenfalls zu topologischen Verwandtschaftsgraden (siehe Kapitel 5 und 6), die eher für den Weg A sprechen.

2.6. Anmerkungen zum apparativen Teil

Die Bestrahlungen wurden in einem zylindrischen Quarzreaktor, der mit Argonlüftung und Wasser- bzw. Methanolkühlung versehen war, durchgeführt. Als Energiequelle diente eine 125-W-Hannovia-UV-Lampe (10 at).

IR Spektren: UR-20 Carl Zeiss Jena.

UV Spektren: UV-VIS Carl Zeiss Jena, Specord.

^1H -NMR Spektren: Varian A 60-A (TMS als innerer Standard).

Die gaschromatographischen Trennungen erfolgten an einem Carlo-Erba Modell D Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor (Säule 0.7 m, stationäre Phase 3% QF1/silanisiertes Chromosorb W, Temperatur im Ofen 210°C).

3. Vorhandene Modelle zur Beschreibung von Valenzisomerisierungen

Unter dem Aspekt der auf Seite 8 formulierten Fragestellung betreffend das zu entwickelnde Modell zur Beschreibung von Valenzisomerisierungen werden zunächst die hierzu vorhandenen Modelle kurz aufgegriffen.

3.1. Die Woodward-Hoffmann Regeln

Das Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie bei konzertierten Mehrzentrenreaktionen, 1965 zum ersten Mal veröffentlicht¹⁾, ist der theoretische Ansatz zum Titelproblem, der in den letzten 15 Jahren die größte Anerkennung gefunden hat. Nach diesem Prinzip verläuft eine synchrone (konzertierte) Reaktion stets so, daß die bindenden Orbitale im Edukt und im Produkt die gleiche Symmetrie behalten.

Aufgrund von Überlegungen und Rechnungen, die quantenmechanisch mehr oder weniger gut fundiert sind, wurden Regeln aufgestellt, mit deren Hilfe Korrelationsdiagramme (siehe Abb. 17) zwischen

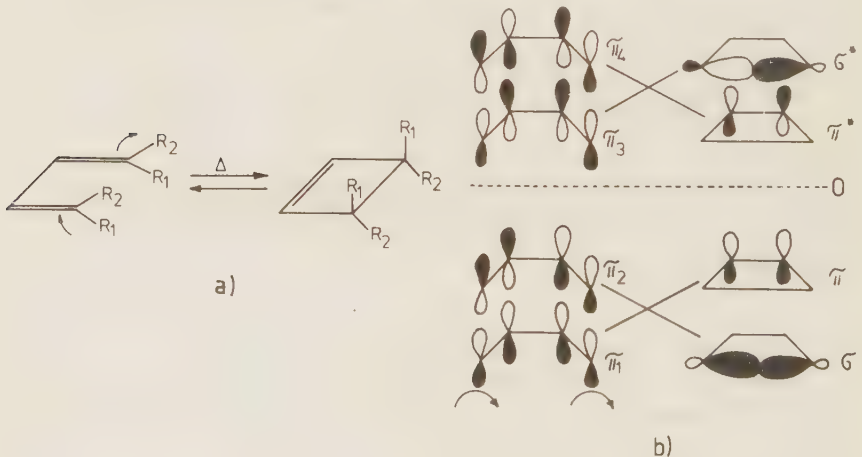


Abb. 17: Thermisch erlaubter konrotatorischer Ringschluss eines 1,1,4,4-tetrasubstituierten Butadiens (a) und entsprechendes Korrelationsdiagramm (b)

den in Frage kommenden Orbitalen konstruiert werden können. Aufgrund des Kreuzungsverhaltens der Verbindungsgeraden zwischen Orbitalen gleicher Symmetrie im Edukt und Produkt läßt sich weiter sagen, ob die Reaktion thermisch oder photochemisch verläuft. Der in Abb. 17 dargestellte Prozeß ist thermisch erlaubt, weil sich die entsprechenden Verbindungsgeraden nur auf einer Seite der Null-Linie kreuzen und nicht auf der Null-Linie selbst. Das bedeutet, daß bindende Orbitale im Edukt nur mit bindenden Orbitalen im Produkt korrelieren. Geht bei dem betrachteten Prozeß ein bindendes Orbital in ein antibindendes über (wie es z.B. beim disrotatorischen Ringschluß des Butadiens der Fall ist), so kann die Reaktion nur im angeregten Zustand, also photochemisch stattfinden.

R.B.Woodward und R.Hoffmann¹⁾ haben auf diese Weise für alle bekannten Arten von electrocyclischen, sigmatropen, chelotropen und Cycloadditions-Reaktionen einen Katalog von Symmetrieregeln aufgestellt, die dem experimentell arbeitenden Organiker als einfaches Werkzeug zur Verfügung stehen. Der Experimentator müßte die von ihm geplante Reaktion nur noch einem der o.g. Typen zuordnen, um anhand der Symmetrieregeln zu erfahren, ob er thermisch oder photochemisch arbeiten muß und welchen sterischen Ablauf die Reaktion nehmen wird.

Abgesehen von einigen klassischen Beispielen ist aber gerade diese Zuordnung nicht schon vor sondern erst nach dem Experiment möglich, denn oft enttarnen sich scheinbar konzertierte Prozesse als eine Folge von echt konzertierten Übergängen. Ein Beispiel hierzu ist die im experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebene Valenzisomerisierung $1 \rightarrow 2$ (siehe Seite 37).

In einigen Fällen, z.B. bei der thermischen Umlagerung von Dewar-Benzol in Benzol, müssen die Woodward-Hoffmann Regeln ziemlich strapaziert werden, um einen real beobachtbaren Prozeß zu erklären.

Eine theoretische Begründung der Orbitalsymmetrieregeln, in der auch den so häufig beobachteten Verletzungen dieser Regeln eine

Erklärung gegeben wird, wurde vor kurzem von Metiu, Ross und Whitesides¹²⁾ veröffentlicht. Der Ablauf einer chemischen Reaktion kann hiernach auf zwei Arten gesehen werden: als adiabatischer Übergang des Edukts in das Produkt auf ein und derselben Potentialhyperfläche (in Abb. 18a ist das Profil einer solchen dargestellt), oder, als quasiadiabatischer Übergang von der Potentialfläche des Edukts auf die des Produkts (Abb. 18b).

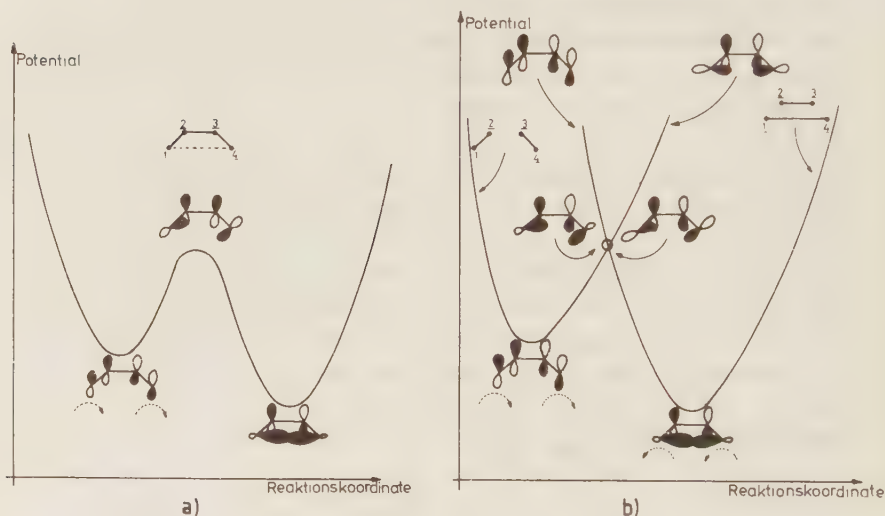


Abb. 18: Konrotatorischer Ringschluß Butadien-Cyclobuten:
a) adiabatisch; b) quasiadiabatisch⁺⁾

Im adiabatischen Modell wird das Edukt successive in das Produkt überführt indem man die Kerne von C_1 und C_4 (s. Graph oben in Abb. 18a) einander näher kommen läßt und dementsprechend im Hamilton-Operator das Resonanzintegral $\beta_{1,4}$ erhöht¹²⁾.

Demgegenüber werden in der quasiadiabatischen Betrachtungsweise die für die untersuchte Reaktion charakteristischen bindenden

⁺⁾ Die Diagramme wurden aus der Literatur (Ref. 12) übernommen

Wechselwirkungen ausgeschlossen. Nicht das Integral $\beta_{1,4}$ wird variiert, sondern das Butadien und das Cyclobuten werden gesondert untersucht und zwar unter dem Aspekt der für sie selbst (und nicht für die Reaktion) charakteristischen Bindungen: Im Butadien werden deshalb die Integrale $\beta_{1,2}$ und $\beta_{3,4}$ und im Cyclobuten die Integrale $\beta_{2,3}$ und $\beta_{1,4}$ verschieden von Null genommen und variiert. Diese widerspiegeln aber exakt die Orbitalsymmetrie im Butadien bzw. Cyclobuten.

Die Woodward-Hoffmann Regeln ergeben sich, wenn man in der Interpretation des quasiadiabatischen Modells die Geschwindigkeit des Übergangs vom Edukt zum Produkt bei einer thermischen Reaktion als abhängig von der Wahrscheinlichkeit der Übergänge aus den vibronischen Edukt- in die vibronischen Produktzustände annimmt¹²⁾.

Zur Berechnung dieser Übergangswahrscheinlichkeiten benutzen die Autoren¹²⁾ eine Übergangsmatrix T , die außer einem Term T_1 für die Orbitalsymmetrie, auch einen Teil für die Nicht-Born-Oppenheimer Terme (T_2) und einen Teil für die Spin-Bahn Kopplung (T_3) enthält:

$$T = T_1 + T_2 + T_3$$

In der LCAO-MO Approximation (Vernachlässigung von T_2 und T_3) führen die Rechnungen dann zu den Woodward-Hoffmann Regeln: Wenn T_1^2 groß ist, ist der Übergang thermisch erlaubt, bei kleinen Werten für T_1^2 ist der Übergang thermisch verboten.

Es wird aber gezeigt¹²⁾, daß in Fällen, wo T_2 und T_3 nicht mehr vernachlässigbar sind, ein Übergang erlaubt wird, selbst wenn der Symmetrie-bestimmte Anteil der Übergangsmatrix T klein ist. Dies entspräche anti Woodward-Hoffmann Übergängen.

3.2. Die Dewar-Zimmermann Regeln

Auf die Bedeutung des aromatischen Sechserings im Übergangszustand der Diels-Alder Addition hatte schon Evans 1939 aufmerksam gemacht⁴⁶⁾.

Diese Idee wurde erst viel später, in der Kristallisationszeit der Orbitalsymmetrieregeln wieder aufgegriffen und ihre Weiterverarbeitung hat gezeigt, daß die topologische Klassifikation der Flächen, mit denen die reagierenden Ringsysteme korreliert werden können ausreicht, um Regeln zu finden, die zu denen von Woodward und Hoffmann äquivalent sind⁴⁷⁻⁴⁹⁾. Die Struktur des Systems im Übergang wird (wie übrigens auch bei den Woodward-Hoffmann Regeln) als pericyclisch angenommen und entscheidend ist, ob das System sich wie ein Hückel- oder wie ein Möbiusband verhält und aus wieviel Zentren der Ring besteht (Abb. 19).

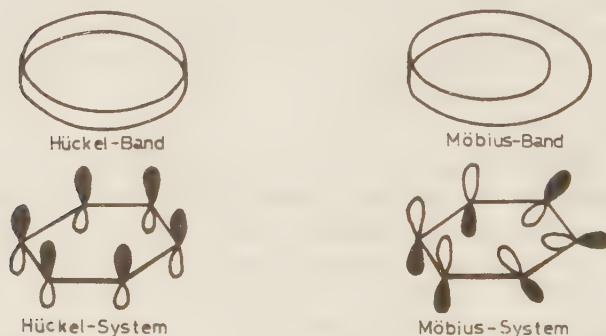


Abb. 19: Bänder und Systeme unterschiedlicher topologischer Klassen

Man kommt zu dem Ergebnis⁴⁸⁻⁴⁹⁾, daß $(4n+2)$ -Ringe mit keinem oder geradzahligem Phasensprung(ungen) ("Hückel-artige Systeme") und $4n$ -Ringe mit einem oder ungeradzahligem Phasensprung(ungen) ("Möbius-artige Systeme") thermisch erlaubten Reaktionen entsprechen. Demgegenüber können $(4n+2)$ -Möbius-artige und $4n$ -Hückel-artige Ringe nur als Übergänge photochemischer Reaktionen auftreten. Diese Regeln gelten für elektrocyclische, sigmatrope, che-

lotrope und Cycloadditions-Reaktionen, sind jedoch nur auf monocyclische Systeme streng anwendbar.

3.3. Das graphentheoretische λ -Modell für pericyclische Reaktionen

Zu Aussagen, die äquivalent zu den Woodward-Hoffmann Regeln und den Dewar-Zimmermann Regeln sind, kann man auch auf graphentheoretischer Basis gelangen⁵⁰⁻⁵²⁾. Der dynamische Graph einer Reaktion⁵⁰⁾ nimmt hierbei einen zentralen Stellenwert ein. Indem man solche Graphen als topologische Streckenkomplexe begreift⁸²⁾, die auf verschiedene Mannigfaltigkeiten der Dimension zwei eingebettet werden können, gelangt man anhand der Schnitte die dabei entstehen, zu einer topologischen Klassifikation der Aromatizität und dadurch auch der pericyclisch erlaubten und nicht erlaubten Übergänge. Geht man von dem dynamischen Graphen des Edukts aus und überführt diesen gezielt, durch Veränderung eines Kantenparameters λ auf dem kürzesten Weg in den dynamischen Graphen des Produkts, so erhält man Korrelationsdiagramme der Eigenwerte, die Aussagen über den Ablauf des Prozesses ermöglichen⁵⁰⁻⁵²⁾.

Der Menge der im λ -Modell benutzten Graphen liegt die logische Struktur eines Booleschen Verbandes zugrunde⁵¹⁾.

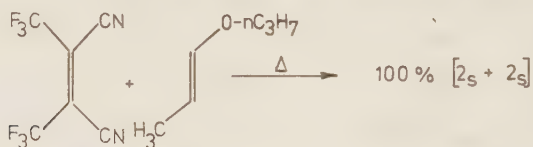
Das Modell wurde auch zur Beschreibung katalytischer pericyclischer Reaktionen angewandt⁵²⁾.

3.4. Konfigurationswechselwirkungsanalyse von Epiotis

Epiotis¹³⁾ gelangt zu feineren Aussagen als die Woodward-Hoffmann Regeln, indem er für ein Reaktandenpaar DA (Donor, Acceptor) in die Diagonale der Energiematrix folgende Konfigurationen "nullter Ordnung" einsetzt:

- a. die "no-bond" Konfiguration DA,
 - b. die lokal angeregten Konfigurationen D^*A und DA^* ,
 - c. die charge-transfer Konfigurationen D^+A^- und D^-A^+
- und in den nicht-diagonal Elementen der Matrix die Wechselwirkungen zwischen diesen Konfigurationen berücksichtigt. Dabei benutzt er das Verfahren der Konfigurationswechselwirkung von Longuet-Higgins und Murrell⁵³⁾.

Durch die Berücksichtigung der lokal angeregten Konfigurationen und der charge-transfer Konfigurationen sowie der Konfigurationswechselwirkungen entsteht die Möglichkeit, bei besser bekannten Systemen, deren experimentell bekannte Meßdaten (z.B. Ionisierungspotentiale, Anregungsenergien) zur Konstruktion des Reaktionsweges heranzuziehen. Bei Reaktanden, wie denen aus folgendem Schema, wo die Polaritäten der Substituenten stark vonein-



ander abweichen, ist der charge-transfer Beitrag genügend groß¹³⁾, um die symmetrie-verbotene, thermische Cycloaddition in der suprafacial-suprafacialen Anordnung zu ermöglichen⁵⁴⁾.

Aus dem bisher Gesagten geht hervor, daß die vereinfachenden Näherungen: LCAO-MO Approximation, Born-Oppenheimer Approximation, Franck-Condon Prinzip, Vernachlässigung der Spin-Bahn Kopplung, nur Grundzustandskonfiguration, zu gleichwertigen Auswahlregeln führen, egal ob sie auf Orbitalsymmetrie-¹⁾, topologischen⁴⁸⁻⁴⁹⁾, graphentheoretisch-topologischen⁵³⁾, oder graphentheoretisch-algebraischen⁵⁰⁻⁵²⁾ Überlegungen basieren. Eine Verfeinerung

dieser Regeln kann erreicht werden, wenn ein Teil der genannten Näherungen nicht mehr gemacht wird (z.B. Berücksichtigung auch anderer Konfigurationen als der des Grundzustandes¹³⁾ oder Berücksichtigung der Nicht-Born-Oppenheimer Terme¹²⁾). Das aber erfordert meistens die Kenntnis und Einführung empirischer Parameter und ist immer mit einem großen Rechenaufwand verbunden.

Alle oben erwähnten Modelle zur Beschreibung von konzertierten Reaktionen, also auch Valenzisomerisierungen (siehe Definition auf Seite 4), haben die Hypothese der pericyclischen Übergangsstruktur zugrunde. Tatsächlich sind auf einem Monocyclus die Bedingungen zur Delokalisation und so auch zur Umorganisation von Bindungen oft günstig.

Die pericyclische Delokalisation und die damit eng verbundene pericyclische Struktur des "Übergangszustandes" in konzertierten Reaktionen ist aber nicht die einzige und noch nicht einmal notwendig günstigste energetische Situation, in der sich ein chemisches System mit delokalisierten Bindungen befinden kann. Bereits vor längerer Zeit bemerkte M.J.S. Dewar "aromatic compounds are not in any case represented by classical structures"⁵⁵⁾ und erst im vergangenen Jahr stellten Balaban und Rouvray⁵⁶⁾ fest, daß "in several cases where planar delocalisation in organic cations would result in the formation of an anti-aromatic system, polyhedral delocalisation is the form of bonding actually preferred."

4. Das Modell des Konnektivitätsgraphen

4.1. Hypothese der nicht-pericyclischen, endosphärischen Struktur im Übergang einer konzertierten Valenzisomerisierung eines $(CH)_n$ -Kohlenwasserstoffes

Dem hier zu entwickelnden Modell liegt (zum Unterschied zu den im voranstehenden Kapitel beschriebenen Modellen) die Hypothese zugrunde, daß ein $(CH)_n$ -System im Übergang einer konzertierten Valenzisomerisierung eine nicht-pericyclische, endosphärische Struktur hat, wobei jede (CH) -Einheit mit jeder anderen in chemischer Wechselwirkung steht.

Diese schon früher ausgesprochene Annahme^{17-18,57-59)} ist so tiefgreifend, daß sie hier einer näheren Erläuterung bedarf:

Ein chemisches System, das sich in Reaktion befindet, muß so strukturiert sein, daß das Edukt und alle möglichen Produkte in dieser Struktur als Teilstrukturen vertreten sind.

Der "Übergangszustand" einer Reaktion kann verschiedener Art sein: ionisch, radikalisch, "Katalysatorkomplex", Übergang in einer "no mechanism" Reaktion. Die chemische Entität der an der Reaktion beteiligten Zentren (Atome, Atomgruppen) bestimmt die Präferenz des Systems für eine der aufgezählten Strukturarten im Übergang.

Der denkbar einfachste Fall ist der, wo alle an der Reaktion beteiligten Zentren chemisch gleiche Einheiten sind. Beispiele hierzu sind konzertierte Umlagerungen in $(CH)_n$ -Systemen, sowohl neutrale als auch ionische. Aussagen über das Reaktionsverhalten solcher Systeme könnten dann auch auf Systeme mit chemisch verschiedenen Zentren (Heteroatome, unterschiedliche Substituenten, etc.) erweitert werden, wenn man mit experimentellen Meßdaten korrelierbare Korrekturparameter einführt.

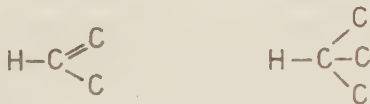
In (idealisierten) Systemen mit chemisch gleichen Reaktionszentren sind topologische Erfordernisse maßgebend für das chemische Verhalten.

Unter dem Aspekt des molekularen Zusammenhangs sind alle Valenzisomeren mit der Summenformel $(\text{CH})_n$ Teilstrukturen des vollständigen Graphen $K_n^{A),+)}$ mit n Ecken, wobei jeder (CH) -Einheit im Molekül eine Ecke des Graphen und jeder Kante des Graphen die Relation "ist verbunden mit" in der Valenzstrichformel des Moleküls entspricht⁺⁺⁾.

Es ist einfach festzustellen, daß diese Eigenschaft des vollständigen Graphen keineswegs auch auf den Graphen $C_n^{A)}$, der einer pericyclischen Struktur zugrundeliegt, zutrifft.

Aufgrund dieser Überlegungen, ist im Allgemeinfall einem $(\text{CH})_n$ -System im Übergang einer konzertierten Reaktion nicht eine Kreisstruktur C_n , sondern die Struktur des vollständigen Graphen K_n zuzuordnen.

Derartige Strukturen sind zwar traditionell unüblich (sofern es nur geht, versucht jeder Chemiker die Vierbindigkeit des C-Atoms nicht zu verletzen), können sich aber bei der Betrachtung chemischer Systeme in Bewegung, also in Reaktion, als zweckmäßig erweisen: In einem $(\text{CH})_n$ -System verfügt jedes Reaktionszentrum formal über 3 Elektronen, mit denen es an den Rest des Systems gebunden ist. Nach den Valenzstrichformeln kann eine solche (CH) -Einheit in Systemen mit $n > 2$ nur in einer der beiden folgenden Situationen sein:



⁺⁾ Siehe zu allen im Text mit "A)" markierten Stellen den Anhang.

⁺⁺⁾ Der Gedanke, den Zusammenhang zwischen den Elementen eines chemischen Systems durch kanten- und eckenbewertete vollständige Graphen darzustellen, ist auch bei Polanskys⁶⁰⁾ "Basisgraphen" zu finden. Zum Unterschied zu den in dieser Arbeit benutzten Graphen ist in den "Basisgraphen" eine größere Anzahl verschiedener Kantenwerte zugelassen⁶⁰⁾.

Bei konzertierten Valenzisomerisierungen in $(\text{CH})_n$ -Systemen werden nicht nur σ -Elektronen umorganisiert. Hierzu besitzen $3n$ σ - und π -Elektronen die Möglichkeit. Es gibt Fälle, wo man $2n$ von diesen Elektronen dem unveränderlichen σ -Gerüst des Moleküls zuordnet, sie also paarweise lokalisiert, während die restlichen n Elektronen dafür aber eine enorme Mobilität erhalten. Diese Fälle entsprechen der Mesomerie in $(4n+2)$ -Annulenen. In anderen Fällen, z.B. bei der vollständig entarteten Valenztautomerie wie beim Bullvalen⁶¹⁾, werden im $(\text{CH})_n$ -System alle $3n$ Elektronen ständig umorganisiert.

Faßt man wie G. Maier²⁾ die Mesomerie als eine besondere Valenztautomerie auf, so läßt sich folgendes feststellen:

- die maximale Anzahl von lokalisierten Elektronen, nämlich $2n$ Elektronen, haben $(\text{CH})_n$ -Systeme im Falle der Mesomerie (!),
- die minimale Anzahl von lokalisierten Elektronen, nämlich null, gibt es für $(\text{CH})_n$ -Systeme im Falle der vollständig entarteten Valenztautomerie,
- bei allen partiell-entarteten oder nicht-entarteten Valenzisomerisierungen in $(\text{CH})_n$ -Kohlenwasserstoffen ist die Anzahl der sich umorganisierenden Elektronen größer als n und kleiner als $3n$.

Um die Bindungsverhältnisse, so wie sie nach der Hypothese des nicht-pericyclischen, endosphärischen Übergangs bei $(\text{CH})_n$ -Systemen postuliert wurden, einer Interpretation nach dem MO-Modell zugänglich zu machen, kann man sich den Vorstellungen von Rouvray, King und Balaban^{56,62)} anschließen: Hiernach ist jedes C-Atom im $(\text{CH})_n$ -System sp -hybridisiert. Die beiden nicht-hybridisierten "p-Zwillinge"⁶²⁾ geben Bindungen mit "benachbarten" C-Atomen. Das verbleibende "interne"⁶²⁾ sp -Hybridorbital ermöglicht eine Gebundenheit des C-Atoms nach Innen und trägt damit zur globalen Delokalisation bei⁵⁶⁾. Alle beschriebenen Bindungen, außer der nicht erwähnten C-H Bindung sind nicht lokal fixiert und haben einen dynamischen Charakter.

Bei allen folgenden topologischen Betrachtungen sind die Näherungen von Seite 46 ebenfalls enthalten. Es sind deshalb nicht speziellere, sondern allgemeinere Aussagen als bei den Modellen aus Kap.3 zu erwarten. Was nach den Woodward-Hoffmann Regeln erlaubt ist, sollte nach dem Modell des Konnektivitätsgraphen ebenfalls erlaubt sein, symmetrie-verbotene Prozesse müssen nach diesem Modell nicht unbedingt verboten sein.

4.2. Allgemeine semantische und syntaktische Forderungen an den zu benutzenden Formalismus. Der Konnektivitätsgraph G^*

Nach Primas⁶³⁾ unterscheidet man bei jedem System zwischen möglichen Eigenschaften und zu einem bestimmten Zeitpunkt aktualisierbaren Eigenschaften. In klassischen physikalischen Systemen sind die Menge aller potentiell möglichen Eigenschaften und die Menge der zu einem festen Zeitpunkt aktualisierten Eigenschaften identisch⁶³⁾. Systeme, mit potentiell möglichen, inkompatiblen Eigenschaften, also nicht gleichzeitig aktualisierbaren Eigenschaften, heißen Quantensysteme⁶³⁾.

Ein chemisches System ist ein Quantensystem in obigem Sinne.

Die verschiedenen Valenzstrichformeln eines $(CH)_n$ -Systems sind Ausdrücke potentiell möglicher, inkompatibler Eigenschaften des Systems. Semantisch ist eine solche Formel wahr, solange es sich um eine dieser inkompatiblen Eigenschaften, oder das was man herkömmlich als chemische Qualität versteht handelt, nicht aber wenn das Objekt, das $(CH)_n$ -System, in seiner Ganzheit beschrieben werden soll.

Im Modell des Konnektivitätsgraphen wird eine Zeichensprache für chemische Systeme entwickelt, die der semantischen Forderung nach Berücksichtigung aller für die Chemie wichtigen, potentiell

möglichen, inkompatiblen Eigenschaften des Systems gerecht wird.

Als besonders adäquat zur Beschreibung topologischer Sachverhalte auf diskreten Mengen (wie es chemische Systeme sind) haben sich Graphen erwiesen⁶⁴⁻⁶⁵). Für das o.g. Problem, die Berücksichtigung aller für ein $(CH)_n$ -System möglichen Teilstrukturen unter topologischem Aspekt, eignet sich der vollständige Graph $K_n^{A)}$. Gerade weil K_n aber einen solchen Allgemeinerheitsgrad hat, d.h. so vielen (inkompatiblen) Eigenschaften des Systems Rechnung trägt, sagt er nichts differenziertes, konkretes für eine bestimmte aktualisierbare Eigenschaft aus.

Um dies zu ermöglichen, wird der Kantenmenge^{A)} des Graphen K_n eine algebraische Struktur aufgeprägt, an die man folgende Forderungen stellt:

- 1- Auf K_n müssen bestimmte Teilstrukturen ausgezeichnet werden. Es soll am Beispiel der Valenzisomerisierung zwischen Dewar-Benzol und Benzol erläutert werden, um welche Strukturen es sich dabei handelt: Für das Edukt und Produkt der genannten Umlagerung lassen sich folgende Valenzstrichformeln schreiben:



Abb. 20: Mögliche Valenzstrichformeln für Benzol und Dewar-Benzol

Diese Formeln (A_1 - A_5 aus Abb.20) lassen sich als reguläre Graphen mit Eckengrad 3, genannt cubische Graphen^{14,A)}, interpretieren.

Die Kantenvereinigung^{A)} der oben aufgezählten cubischen Graphen liefert den Molekülreaktionsgraphen $M^{66-67)}$ der hier betrachteten Valenzisomerisierung (siehe Abb. 21). Er gibt alle Verteilungsmöglichkeiten der $3n/2$ Elektronenpaare an.

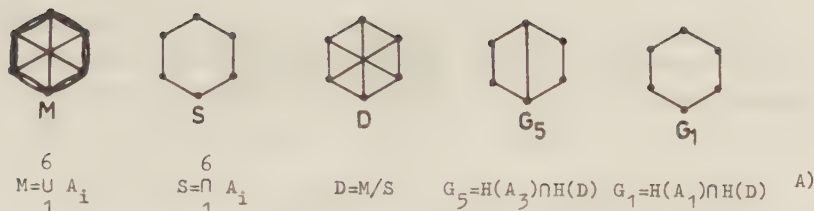


Abb. 21: Molekülreaktionsgraph (M), statischer Graph (S), dynamischer Graph (D) und dynamische Teilgraphen (G_5 und G_1) für die Valenzisomerisierung Dewar-Benzol - Benzol

Der Vergleich der cubischen Graphen A_i miteinander zeigt, daß einige Kanten in jedem dieser Graphen vorkommen. Sie bilden den statischen Graphen S ⁶⁶⁻⁶⁷⁾ für diese Reaktion und repräsentieren jene Bindungen, die in jeder aktualisierbaren Struktur A_i vorhanden sind. Man kann S als den zeitlich invarianten Strukturteil begreifen. Die Differenz zwischen M und S, also zwischen allen Verteilungsmöglichkeiten der Elektronenpaare und der zeitlich unveränderlichen Verteilung gibt den dynamischen Graphen der Reaktion D ⁶⁶⁻⁶⁷⁾. Er zeigt, welche Bindungen während der Reaktion umorganisiert werden.

Während der statische Graph S Teilgraph aller cubischen Graphen A_i ist, enthält jeder Graph A_i jeweils nur eine bestimmte Teilstruktur des dynamischen Graphen D. Man erhält diese Teilstrukturen, für die der Begriff dynamischer Teilgraph vorgeschlagen wird, durch Kantenschnitt zwischen dem zu A_i jeweilig homomorphen Graphen^{A)} $H(A_i)$ und dem zu D homomorphen Graphen $H(D)^{+)}$. Bei der hier betrachteten Reaktion erhält man auf diese Weise nur die beiden nicht-isomorphen^{A)} dynamischen Teilgraphen G_5 (für das Dewar-Benzol) und G_1 (für das Benzol).

^{+) Der mathematische Aspekt der Homomorphismenbildung wird im Anhang erläutert. Auf die chemische Begründung wird in diesem Abschnitt (siehe nächste Seite) noch eingegangen.}

Diese dynamischen Teilgraphen G_i , die inkompatible, aber zeitlich aktualisierbare Eigenschaften des chemischen Systems beschreiben, müssen bei der Betrachtung konzertierter Reaktionen in $(CH)_n$ -Systemen als ausgezeichnete Strukturen auf K_n auftreten.

Offensichtlich bilden die oben gefundenen dynamischen Teilgraphen G_5 und G_1 die "6-Gerüste" im Dewar-Benzol bzw. Benzol ab. Es ist deshalb darauf hinzuweisen, daß die übliche Vorstellung über das 6-Gerüst eines Systems, als chemisch starrer, unveränderlicher Teil, auf die dynamischen Teilgraphen nicht übertragbar ist. Als Teilgraph des dynamischen Reaktionsgraphen D bildet der dynamische Teilgraph G_i einen Teil der sich in der Reaktion verändernden Bindungen ab und zwar jene, die eine bestimmte Struktur A_i betreffen.

Die Verallgemeinerung des Verfahrens zur Auszeichnung bestimmter Teilstrukturen auf K_n wird erreicht, wenn man nicht nur einen Umlagerungsprozeß eines $(CH)_n$ -Valenzisomeren in ein anderes betrachtet, sondern ein ganzes Ensemble von Valenzisomerisierungen, die in $(CH)_n$ -Systemen mit gegebenem n stattfinden können.

Seien A_i ($i=1, 2, \dots, k$) die den Valenzstrichformeln eines $(CH)_n$ -Systems entsprechenden cubischen Graphen. Für $(CH)_6$ gibt es 5 verschiedene Graphen A_i , die den bekannten Valenzisomeren aus ^{14,68)} dieser Reihe entsprechen:



Selbst wenn man sich nur auf diese beschränkt (aber umso mehr, wenn man auch andere Strukturen A_i für $(CH)_6$ in Betracht ziehen würde), erhält man als Molekülreaktionsgraph den bivollständige Graphen K_6^2 ^{A)}, in dem jede Ecke mit jeder anderen durch eine Doppelkante verbunden ist (siehe Abb.22). Als statischer Graph ergibt sich der kantenleere Graph mit 6 Ecken $(V, \emptyset)$. Der dynamische Graph des Prozeßensembles sollte also der Molekülreaktionsgraph K_6^2 selbst sein. Der bivollständige Graph K_n^2 , wie

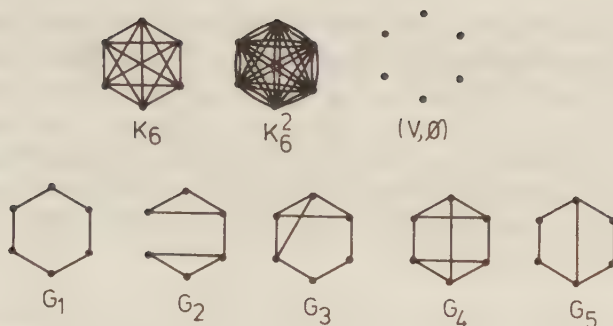


Abb. 22: Vollständiger Graph K_6 , bivollständiger Graph K_6^2 , kantenleerer Graph mit 6 Ecken $(V, \emptyset)$ und dynamische Teilgraphen $G_1 - G_5$ der bekannten $(CH)_6$ -Valenzisomeren

auch allgemein der p -vollständige Graph K_n^p , hat aber die gleiche Struktur^{+) (wenn man den Zusammenhang in den Vordergrund stellt) wie der einfach vollständige Graph K_n .}

Die Semantik von D verlangt, daß seine Kanten diejenigen Stellen angeben, wo Bindungen neu auftreten oder verschwinden können. Es ist deshalb chemisch zweckmäßig und graphentheoretisch erlaubt (Homomorphismenbildung^{A)}), den multivollständigen Graphen K_n^2 auf den topologisch äquivalenten einfach-vollständigen K_n zu reduzieren.

Man gelangt also auch auf diese Weise zu der im vorigen Abschnitt formulierten These (siehe Seite 49) daß ein $(CH)_n$ -System im Übergang einer konzertierten Reaktion den Zusammenhang des vollständigen Graphen K_n haben muß. Die auszuzeichnenden Teilstrukturen auf K_n sind all die dynamischen Teilgraphen G_i , die man folgendermaßen erhält:

$$G_i = K_n \cap A_i \quad i=1,2,\dots,k$$

wobei A_i die den Valenzstrichformeln zugeordneten cubischen Graphen

^{+) K_n und K_n^p unterscheiden sich in ihren Eigenwertspektren auch nur durch eine Lineartransformation. K_n^p hat einmal den Eigenwert $+p(n-1)$ und $(n-1)$ mal den Eigenwert $-p$.}

sind. Bei der generellen Betrachtung der Valenzisomerisierungen in $(\text{CH})_6$ -Systemen kommt man so zu den 5 dynamischen Teilgraphen G_1 bis G_5 aus Abb. 22.

- 2- Die Kantenbewertung auf K_n soll so sein, daß die ausgezeichnete Teilstruktur successive durch ihre eigene Negation, das ist ihr Komplementärgraph^{A)}, bis zur Auslöschung ergänzt (=negiert) werden kann (siehe auch Abschnitt 4.3.).
- 3- Die Gewichtung der einzelnen Kanten auf K_n soll chemisch plausibel sein, d.h. sie soll zumindest annähernd der Stärke der chemischen Wechselwirkungen, die abgebildet werden, Rechnung tragen (siehe auch Abschnitt 4.3.).
- 4- Um dem Modell eine konsistente Syntax zur Beschreibung chemischer Reaktionen zu geben, ist es notwendig, daß die Art der Kantenbewertung eine mathematische Simulation von "Störungen" auf den ausgezeichneten Teilstrukturen von K_n ermöglicht. Deshalb wird an die Funktionen, nach denen die Kantengewichte der Komplementärstruktur des dynamischen Teilgraphen auf K_n variiert werden, die Forderung nach Stetigkeit und Differenzierbarkeit auf dem gesamten Definitionsbereich des einzuführenden Störungsparameters gestellt.

Diesen Forderungen entsprechen Graphen des Typs G_i^* , Konnektivitätsgraphen genannt (Abb. 23)



Abb. 23: Konnektivitätsgraphen

Der Konnektivitätsgraph G_i^* bildet ein chemisches System als Einheit zwischen der im dynamischen Teilgraphen G_i vertretenen aktua-

lisierbaren Eigenschaft (chemische Qualität⁺⁾) und deren Negation ab. Auf diese Weise wird es möglich, die allgemeinsten Aussagen über die Evolution eines chemischen Systems, sowohl hinsichtlich der Erhaltung einer chemischen Qualität, als auch der Transformation einer Qualität in eine andere, zu treffen: Die Frage, die hierzu gestellt werden muß, lautet: Wie verhält sich eine chemische Qualität, wenn sie nach und nach durch ihre Negation ausgelöscht wird?

4.3. Kantenbewertung auf dem Konnektivitätsgraphen G_i^*

Nachdem Günthard und Primas⁷⁰⁾ in einem Grundsatzartikel 1956 auf die Bedeutung der "Topologie des Elektronensystems" für die Eigenschaften eines chemischen Systems hingewiesen haben, wurde in mehreren Arbeiten (siehe Literaturübersicht in Ref.71) die Äquivalenz der HMO-Theorie und der Spektraltheorie der Graphen bezüglich ihrer Aussagen über chemische Systeme demonstriert.

Die bisher verwendete Methode zur Erzeugung von Graphenspektren greift aber nur einen ganz speziellen Ausschnitt aus der Spektraltheorie der Graphen heraus. Die benutzten "Molekülgraphen" bilden delokalisierte π -Elektronensysteme in konjugierten Verbindungen ab und die Kanten der Graphen tragen ganzzahlige Ge-

^{+) Heute von "chemischer Bewegung" zu sprechen, mag aus wissenschaftstheoretischer Sicht naiv erscheinen, weil es sich um einen an eine "historisch bedingte Arbeitsteilung festgenagelten Begriff"⁶⁹⁾ handelt. Wenn hier trotzdem von chemischer Qualität und später von chemischer Bewegung die Rede ist, so geschieht dies aus pragmatischen Gründen.}

wichte $g \in \{0,1\}$, d.h. die chemische Relation zwischen zwei Atomen wird auf Sein oder Nichtsein beschränkt. In dieser Art der Kantenbewertung wird die Diskretheit des Graphen betont. Die assoziierte Adjazenzmatrix $\underline{A}$ die den Graphen ein-eindeutig abbildet, enthält als Diagonalelemente nur die Null und als Nichtdiagonalelemente nur die Null und die Eins (siehe Abb. 24).

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Adjazenzmatrix $\underline{A}$ 

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 2 & 1 & 2 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 2 & 3 & 2 \\ 2 & 1 & 0 & 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 1 & 0 & 1 & 2 \\ 2 & 3 & 2 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 2 & 3 & 2 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Distanzmatrix $\underline{D}$

$$\begin{bmatrix} 0 & (\frac{1}{1})^R & (\frac{1}{2})^R & (\frac{1}{1})^R & (\frac{1}{2})^R & (\frac{1}{1})^R \\ (\frac{1}{1})^R & 0 & (\frac{1}{1})^R & (\frac{1}{2})^R & (\frac{1}{3})^R & (\frac{1}{2})^R \\ (\frac{1}{2})^R & (\frac{1}{1})^R & 0 & (\frac{1}{1})^R & (\frac{1}{2})^R & (\frac{1}{3})^R \\ (\frac{1}{1})^R & (\frac{1}{2})^R & (\frac{1}{1})^R & 0 & (\frac{1}{1})^R & (\frac{1}{2})^R \\ (\frac{1}{2})^R & (\frac{1}{3})^R & (\frac{1}{2})^R & (\frac{1}{1})^R & 0 & (\frac{1}{1})^R \\ (\frac{1}{1})^R & (\frac{1}{2})^R & (\frac{1}{3})^R & (\frac{1}{2})^R & (\frac{1}{1})^R & 0 \end{bmatrix}$$

Konnektivitätsmatrix $\underline{R}$

$$\begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{1} & \frac{1}{2} & \frac{1}{1} & \frac{1}{2} & \frac{1}{1} \\ \frac{1}{1} & 0 & \frac{1}{1} & \frac{1}{2} & \frac{1}{3} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{1} & 0 & \frac{1}{1} & \frac{1}{2} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{1} & \frac{1}{2} & \frac{1}{1} & 0 & \frac{1}{1} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{3} & \frac{1}{2} & \frac{1}{1} & 0 & \frac{1}{1} \\ \frac{1}{1} & \frac{1}{2} & \frac{1}{3} & \frac{1}{2} & \frac{1}{1} & 0 \end{bmatrix}$$

Matrix der reziproken Distanzen $\underline{D}^r$

Abb. 24: Verschiedene Matrizen für den dynamischen Teilgraphen des Dewar-Benzols

Die Distanzmatrix $\underline{D}^{64,71)}$ eines Graphen trägt dem Gesamtzusammenhang des Graphen besser Rechnung. Ihre Diagonalelemente sind Null und die Nichtdiagonalelemente zeigen die Anzahl der Kanten auf dem kürzesten Weg^{A)} zwischen zwei Ecken an.

Wenn man von der mengentheoretischen Definition eines Graphen G ausgeht^{A)}:

$$G := (V, E) \quad \text{mit} \quad V = \{v_1, v_2, \dots, v_n\} \quad \begin{array}{l} \text{Eckenmenge} \\ \text{(vertices)} \end{array}$$

$$E = \{ \{v_i, v_j\} / v_i \text{ verbunden mit } v_j, \quad \begin{array}{l} \text{Kantenmenge} \\ \text{(edges)}, \end{array} \\ v_i, v_j \in V \}$$

so sind die Elemente der Distanzmatrix die Werte einer Distanzfunktion $d(i, j)$:

$$d(i, j) := V \times V \xrightarrow{d} \mathbf{N} \quad \text{mit} \quad d(i, j) = \begin{cases} 0 & \text{für } i=j \\ \text{Kantenanzahl auf dem} & \\ \text{kürzesten Weg zwi-} & \text{für } i \neq j. \\ \text{schen } v_i \text{ und } v_j & \end{cases}$$

Die in der Distanzmatrix $\underline{D}$ enthaltene Kantenbewertung des vollständigen Graphen K_n erfüllt die Forderung 3 (siehe Seite 56) nach chemisch plausibler Kantengewichtung nicht.

Die Matrix der reziproken Distanzen $\underline{D}^R$, die formal aus der Matrix $\underline{D}$ durch Umkehrung aller nichtdiagonalen Elemente erhalten wird, kommt der Forderung 3 schon etwas näher.

Die Intensität der Wechselwirkung zwischen nicht direkt benachbarten Zentren und dementsprechend das Gewicht des Komplementärgraphen $\bar{G}_1$ (siehe Abb. 23, nicht durchgezogene Kanten) kann kontinuierlich von 0 bis 1 variiert werden, wenn man einen Parameter $R \in [0, \infty)$ einführt, der die Matrixelemente aus $\underline{D}^R$ potenziert. Man erhält so die Konnektivitätsmatrix $\underline{R}$ (oder die parametrisierte Matrix der reziproken Distanzen). Die Elemente dieser Matrix sind die Werte einer Funktion $f(i, j)$, die wie folgt definiert ist:

$$f(i, j) := V \times V \xrightarrow{f} (0, 1] \quad \text{wobei} \quad f(i, j) = \begin{cases} 0 & \text{für } i=j \\ \frac{1}{d(i, j)^R} & \text{für } i \neq j \\ & R \in [0, \infty) \end{cases}$$

Der Konnektivitätsgraph G_1^* , den die Konnektivitätsmatrix abbildet, hat folgende Eigenschaften:

- a- Durch Veränderung des Parameters R zwischen 0 und ∞ kann der Konnektivitätsgraph G_i^* kontinuierlich zwischen den beiden Grenzsituationen G_i (in Abb. 25 der dynamische Teilgraph des Benzols) und K_n (in Abb. 25 K_6 , der vollständige Graph mit 6 Ecken und allen Kantengewichten gleich 1) variiert werden.

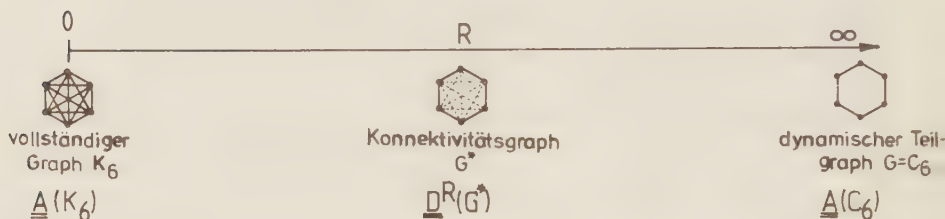


Abb. 25: Konnektivitätsgraph des Benzols $G_i^*(R=R)$ und Grenzsituationen bei $R=0$ (K_6) und bei $R=\infty$ (C_6)

- b- Für jeden R -Wert $R \in (0, \infty)$ ist durch die Art der Kantenbewertung auf G_i^* die Struktur eines bestimmten dynamischen Teilgraphen G_i (in Abb. 25 C_6) hervorgehoben. G_i^* ist somit Informationsträger des dynamischen Teilgraphen G_i , also einer aktualisierbaren Eigenschaft des Systems.
- c- Das reagierende System (G_i^*) kann als gestörte Struktur des dynamischen Teilgraphen G_i aufgefaßt werden. Die "Störung" beinhaltet die Negation von G_i durch sein Komplement $\bar{G}_i$.
- d- Der Wert des Parameters R ist das Maß der Störung (das Maß des Gewichts von $\bar{G}_i$). Die Definitionsweise von R hat zur Folge, daß bei kleiner werdenden R -Werten die Störung zunimmt.

Die oben diskutierte Kantenbewertung auf dem vollständigen Graphen K_n kann im Sinne der Hypothese von der nicht-pericyclischen, endosphärischen Struktur eines $(CH)_n$ -Systems im Übergang und unter dem Aspekt der in Abschnitt 4.2. gestellten Forderungen zur Beschreibung von Valenzisomerisierungen herangezogen werden.

4.4. Spektralverhalten des Konnektivitätsgraphen G_1^*

Die Eigenwerte der Adjazenzmatrizen von Graphen, die linear mit den Energieeigenwerten aus der HMO-Theorie korrelieren, können bei Systemen mit delokalisierten Bindungen oft mit Erfolg zur Berechnung relativer Stabilitäten, Bindungsordnungen, Ladungsdichten, Ionisierungs- und Anregungsenergien und anderer Eigenschaften herangezogen werden⁷¹⁻⁷²⁾.

Es ist inzwischen bewiesen⁷⁴⁾, daß es keine ein-eindeutige Zuordnung zwischen einem bestimmten Satz von Eigenwerten und einer bestimmten Adjazenzmatrix $\underline{A}$, bzw. einem bestimmten Graphen G gibt.⁺⁾ Bei der Benutzung von Konnektivitätsgraphen G_1^* und den ihnen assoziierten Konnektivitätsmatrizen $\underline{R}$ zur Beschreibung chemischer Strukturen hingegen, gibt es für jeden endlichen Wert des Parameters $R \in (0, \infty)$ eine bijektive Zuordnung zwischen einem bestimmten Satz von Eigenwerten und einer bestimmten Matrix $\underline{R}$ bzw. einem Konnektivitätsgraphen G_1^* . (Diese Aussage hat den Charakter einer starken Vermutung, denn sie ist zwar an vielen Beispielen überprüft, jedoch noch nicht mathematisch bewiesen worden.)

Es wurde auch gezeigt¹³⁾, daß es bei reagierenden Systemen allgemein nicht zulässig ist, nur den Grundzustand, also die $n/2$ untersten Eigenwerte zu betrachten. Im Modell des Konnektivitätsgraphen werden alle n Eigenwerte zur Charakterisierung eines molekularen Systems benutzt und zwar alle gleichgewichtet. Diese Gleichgewichtung der Eigenwerte ist zwar eine ziemlich grobe Näherung, denn wenn man die Eigenwerte mit Energieniveaus korreliert, dann ist die Population eines Niveaus sowohl von seiner "Höhe", als auch von der Temperatur des Sy-

⁺⁾ Über Graphen, die die gleichen Eigenwerte haben, ohne isomorphⁿ⁾ zu sein (isospektrale, nicht-isomorphe Graphen) wird in Kapitel 9 der vorliegenden Arbeit berichtet.

stems abhängig⁷⁵⁾, sie wird hier aber angenommen, weil sich sehr schwer sagen läßt, was die "Temperatur eines reagierenden Moleküls" ist.⁺⁾

Bei der kontinuierlichen Überführung des dynamischen Teilgraphen des Dewar-Benzols in den vollständigen Graphen K_6 , verändern sich die 6 Eigenwerte wie in Abb 26. Jeder Eigenwert für sich ist ei-

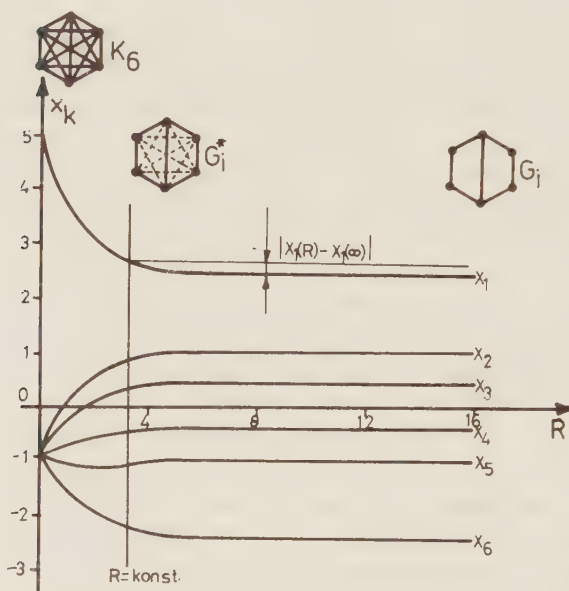


Abb. 26: Eigenwertspektren des Konnektivitätsgraphen des Dewar-Benzols

^{+) Die makroskopisch meßbare Temperatur ist die Eigenschaft eines Ensembles von Molekülen. Man kann zwar einem Molekül diese Temperatur zuordnen, wenn man es als Repräsentanten des Ensembles hinsichtlich seiner Temperatur begreift, es ist dann aber nicht sichergestellt, daß dieses Molekül das Ensemble auch im Hinblick auf sein Reaktionsverhalten repräsentieren kann, weil z.B. die reagierenden Moleküle viel "heißer" sein können als die Temperatur des ganzen Ensembles angibt.}

ne auf dem gesamten Bereich $\mathbb{R} \in [0, \infty)$ stetige und differenzierbare Funktion (siehe Forderung 4 auf Seite 56), die für $R \rightarrow \infty$ asymptotisch gegen den entsprechenden Eigenwert der Adjazenzmatrix A_1 (in Abb. 26 die des Dewar-Benzols, des dynamischen Teilgraphen G_1^*) geht. Die Eigenwerte $x_k(R)$ eines Konnektivitätsgraphen G_1^* konvergieren schnell gegen die Werte $x_k(\infty)$, also gegen die Eigenwerte der Adjazenzmatrix (siehe Abb. 26). Am anderen "Ende" des Definitionsbereichs von R , nämlich $R=0$, ist das Eigenwertspektrum jedes beliebigen Konnektivitätsgraphen gleich dem des vollständigen Graphen K_n mit Kantengewichtung 1 für alle Kanten.

4.5. Die $E(R)$ -Funktion

Der Strukturunterschied des Konnektivitätsgraphen G_1^* bei einem bestimmten Wert des Parameters R zum dynamischen Teilgraphen G_1 spiegelt sich in den Eigenwertspektren (siehe Abb. 26) quantitativ wider.

Zur numerischen Bestimmung der strukturellen Abweichung zwischen $G_1^*(R)$ (Konnektivitätsgraph, der ein chemisches System im Übergang beschreibt) und $G_1^*(\infty)=G_1$ (dynamischer Teilgraph, der eine aktualisierbare Eigenschaft des chemischen Systems beschreibt) wurden die absoluten Beträge der Eigenwertdifferenzen für alle Eigenwertpaare aufsummiert und durch die Anzahl der (ON)-Zentren, d.h. durch die Eckenzahl des Graphen, gemittelt:

$$\varepsilon_{1,1}(R) = \frac{1}{6} \sum_{k=1}^6 |x_{1,k}(R) - x_{1,k}(\infty)|$$

Hier bedeutet: $\epsilon_{i,i}(R)$: die Abweichung des Konnektivitätsgraphen G_i^*
von dem dynamischen Teilgraphen G_i

$x_{i,k}(R)$: der k-te Eigenwert von $G_i^*(R)$

$x_{i,k}(\infty)$: der k-te Eigenwert von G_i

Zur Bildung der Eigenwertdifferenzen wurden zuerst die Eigenwerte $x_{i,k}(R)$ und $x_{i,k}(\infty)$ jeweils geordnet (in steigender Reihenfolge) und dann immer Paare zwischen Eigenwerten gleichen Ranges gebildet. Diese Art der Korrelation der Eigenwerte der beiden Graphen (G_i^* und G_i) ergibt die minimale Summe der Eigenwertdifferenzen, also die minimalen Werte für die Funktion $\epsilon_{i,i}(R)$.

Alle Funktionen $\epsilon_{i,i}(R)$ sind auf dem gesamten Definitionsbereich stetig und differenzierbar. Sie haben einen exponentiellen Verlauf (siehe die Kurve $\epsilon_{1,1}$ in Abb. 29) und gehen bei $R \rightarrow \infty$ asymptotisch gegen null.

Analog zu $\epsilon_{i,i}(R)$ lassen sich auch allgemein, für Graphen mit n Ecken Abweichungen zwischen Konnektivitätsgraphen G_i^* (Informationsträger des dynamischen Teilgraphen G_i) und einem anderen dynamischen Teilgraphen G_j berechnen:

$$\epsilon_{i,j}(R) = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n |x_{i,k}(R) - x_{j,k}(\infty)|$$

Hier bedeutet: $\epsilon_{i,j}(R)$: die Abweichung des Konnektivitätsgraphen G_i^*
von dem dynamischen Teilgraphen G_j

$x_{i,k}(R)$: der k-te Eigenwert von G_i^*

$x_{j,k}(\infty)$: der k-te Eigenwert von G_j

n : Eckenzahl der Graphen

Die Funktionen $\epsilon_{i,j}(R)$ mit $i \neq j$ sind auf $R \in [0, \infty)$ stetig, nicht aber in jedem Punkt differenzierbar (siehe Knicks in den Kurven aus

Abb. 29). Da für die weiteren Betrachtungen die Differenzierbarkeit von $\epsilon_{i,j}(R)$ nicht erforderlich ist, wurde auf eine andere Definitionsart von $\epsilon_{i,j}(R)$, etwa als Summe der Quadrate der Eigenwertdifferenzen, verzichtet.

In Abbildung 27 wird die Bedeutung der $\epsilon_{3,j}(R)$ -Funktionen illustriert, die die Abweichungen des Konnektivitätsgraphen des Benzvalens G_3 von den 5 dynamischen Teilgraphen der 5 bekannten $(CH)_6$ -Valenzisomeren ergeben.⁺)

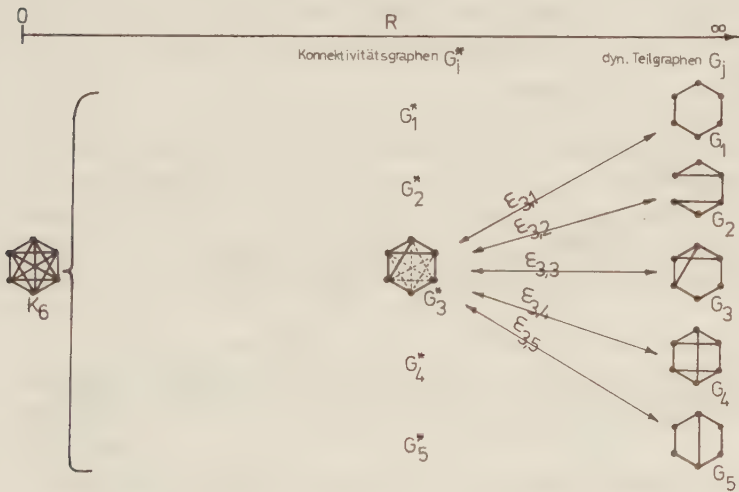


Abb. 27: Abweichungen des Konnektivitätsgraphen $G_3^*(R)$ von den dynamischen Teilgraphen $G_1 - G_5$

⁺) Siehe numerische Beispiele im nächsten Kapitel.

4.6. Kreuzungsverhalten der $\epsilon(R)$ -Kurven und Möglichkeit des Übergangs $G_i \rightleftharpoons G_j$. Topologischer Verwandtschaftsgrad.

Die Berechnung der Funktionswerte der $\epsilon(R)$ -Funktionen für verschiedene dynamische Teilgraphen ergibt in manchen Fällen Kreuzungen einer $\epsilon_{i,i}(R)$ -Kurve mit einer $\epsilon_{i,j}(R)$ -Kurve (siehe Abb. 28).

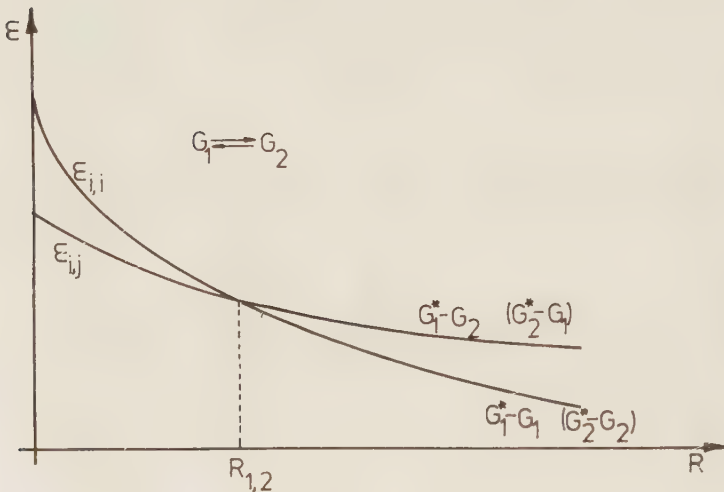


Abb. 28: Kreuzung einer $\epsilon_{i,i}(R)$ -Kurve mit einer $\epsilon_{i,j}(R)$ -Kurve

Die Kreuzung einer gleichindizierten Funktion ($\epsilon_{i,i}$ oder $\epsilon_{j,j}$) mit einer verschieden indizierten ($\epsilon_{i,j}$ bzw. $\epsilon_{j,i}$) bedeutet, daß der Konnektivitätsgraph G_i^* bzw. G_j^* gleichermaßen von den dynamischen Teilgraphen G_i und G_j abweicht.

Das entspricht der Situation, in der das System im Übergang (beschrieben durch G_i^* oder G_j^*) mit gleichen Chancen in die realisierbaren Strukturen G_i und G_j "fallen" kann.

Im Modell des Konnektivitätsgraphen wird zur quantitativen Charakterisierung der Umlagerungstendenz $G_i \rightleftharpoons G_j$ der Begriff des

topologischen Verwandtschaftsgrades vorgeschlagen. Der Parameterwert $R_{i,j}$, bei dem die oben diskutierte Kreuzung stattfindet, ist ein Maß für den topologischen Verwandtschaftsgrad.

Ist $R_{i,j}$ groß (hoher topologischer Verwandtschaftsgrad) so heißt das, daß einer der beiden dynamischen Teilgraphen G_i und G_j , die aktualisierbare Eigenschaften eines $(CH)_n$ -Systems beschreiben, nicht stark gestört werden muß, um das System in eine Situation zu bringen, aus der es in die alte, aber auch in eine neue Struktur übergehen kann. Nach dem Prinzip der minimalen Strukturveränderung sollte der Übergang $G_i \rightleftharpoons G_j$ umso leichter stattfinden, je größer der topologische Verwandtschaftsgrad zwischen G_i und G_j ist.

Strenger genommen, müßte dem Kreuzungspunkt zwischen $E_{i,i}$ und $E_{i,j}$ der Übergang $G_i^* \rightleftharpoons G_j^*$ zugeordnet werden. Aufgrund der begrenzten Observationsmöglichkeiten betreffend Strukturen, wie G_i^* und G_j^* , ist es sinnvoll und sicherlich auch zulässig, diesem Übergang den Prozeß $G_i \rightleftharpoons G_j$, dessen Beobachtbarkeit gegeben ist, zuzuschreiben.

Bestimmend für die Richtung, in die eine Valenzisomerisierung zwischen topologisch nahe verwandten $(CH)_n$ -Kohlenwasserstoffen stattfindet, sind:

- a- die relativen Stabilitäten der beiden Valenzisomeren (siehe hierzu Kap. 7);
- b- die Anzahl anderer Valenzisomeren, mit denen jede der beiden Verbindungen ebenfalls nahe topologisch verwandt ist.

Auf diese Aspekte wird im weiteren Verlauf der Arbeit anhand von Beispielen noch eingegangen.

Die Darstellungsweise des chemischen Übergangs als Kreuzung zweier Kurven hat eine formale Ähnlichkeit mit dem quasiadiabatischen Modell¹²⁾ (siehe Abb. 28 und Abb. 18b). Die Ähnlichkeit erstreckt sich auch ins Inhaltliche, denn im Modell des Konnektivitätsgraphen (wie im quasiadiabatischen) wird eine

Struktur G_i nicht gezielt in eine andere Struktur G_j überführt, sondern jede Struktur wird (auf den zu erwarteten Prozess bezogen vorurteilsfrei) in ihrem gesamtspektralen Verhalten auf dem topologischen Raum des vollständigen Graphen K_n untersucht. Hierbei werden die Wechselwirkungen, die für die betrachtete Reaktion $G_i \rightleftharpoons G_j$ charakteristisch sind⁺⁾ zwar nicht ausgeschlossen (wie es in dem zitierten quasiadiabatischen Modell¹²⁾ allerdings geschieht), es wird ihnen aber auch keine besondere Bedeutung (wie im adiabatischen Modell¹²⁾) zugemessen.

Der wesentliche Unterschied zwischen der Denkweise im quasiadiabatischen Modell¹²⁾ und der im Modell des Konnektivitätsgraphen ist folgender:

Während man im ersten Modell die vibronischen Zustände einer gegebenen Struktur untersucht, betrachtet man im zweiten eine chemische Qualität (dies sei ausgedrückt durch den Zusammenhang in der Valenzstrichformel, also durch den dynamischen Teilgraphen) in ihrer Einheit mit der eigenen Negation.

Wenn man von chemischer Bewegung⁺⁺⁾ sprechen kann, so eignet sich nichts anderes besser zu ihrer Beschreibung, als die Einheit der beiden oben angesprochenen Gegensätze. In Prigogines Terminologie⁷⁵⁾ würde ein Übergang aus einem vibronischen Zustand in einen anderen eine Veränderung bedeuten, während ein System, dessen Struktur successive durch ihr Komplement negiert wird, sich in einem Werdensprozeß befindet. ("die Veränderung ist nichts als die Verleumdung des Werdens"...."das Bild einer stabilen Welt, einer Welt, die sich dem Prozeß des Werdens entzieht, ist bis heute das Ideal der theoretischen Physik geblieben"⁷⁵⁾).

^{+) d.h. die Wechselwirkungen zwischen den Zentren, wo in der Reaktion Bindungen verschwinden oder neu auftreten,}

^{++) siehe Fußnote von Seite 57}

In seiner chemischen Bewegung geht ein System aus einer chemischen Qualität in eine andere über. Diesen Prozeß beschreibt das Modell des Konnektivitätsgraphen ohne Zuhilfenahme anderer Bewegungsformen. Die Prinzipien, die dem Aufbau dieses Modells zugrundeliegen, sind auch bei der Konstruktion anderer Modelle, für andere Bewegungsformen, anwendbar.

Das Anwachsen des Gewichts des Komplementärgraphen bei der Strukturbeschreibung eines Systems kann für chemische Systeme mit einem Entropiegewinn und Energieverlust verbunden werden:

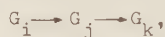
- 1- Bei fallenden R-Werten steigen die relativen Knotengrade^{+))} des Konnektivitätsgraphen eines Systems und damit auch der Zusammenhang des Graphen. Allgemein gewinnt ein System hierbei an Informationsentropie⁷⁶⁾. Übersetzt auf ein System, das im Modell des Konnektivitätsgraphen Original sein kann, z.B. ein $(CH)_n$ -Kohlenwasserstoff, kann man obige Aussage folgendermaßen interpretieren: Bei kleiner werdenden R-Werten erweitern sich die intramolekularen Bindungsmöglichkeiten für jede (CH) -Einheit und das gesamte System gewinnt an inneren Freiheitsgraden, d.h. an Delokalisationsmöglichkeiten.
- 2- Der Energieverlust bei abnehmenden R-Werten läßt sich systemtheoretisch⁷⁷⁾ durch das "Hinabrutschen" der Eigenwerte des Konnektivitätsgraphen bei der Annäherung an K_n begründen ((n-1) Eigenwerte gehen in den negativen Bereich).⁺⁺⁾

^{+))} Relativer Knotengrad: Grad eines Knotens bezogen auf die Summe aller Knotengrade des Graphen⁷⁶⁾.

⁺⁺⁾ Die energetische Destabilisierung des Systems bei wachsendem Gewicht des Komplementärgraphen ist mit der Erhöhung der fraktionierten Dimension der Fläche des Konnektivitätsgraphen korrelierbar.⁷⁸⁾

Durch die Berechnung der topologischen Verwandtschaftsverhältnisse in einem Satz von dynamischen Teilgraphen bekannter $(\text{CH})_n$ -Valenzisomeren läßt sich eine Hierarchie der erlaubten, konzertierten Übergänge aufstellen.

Ebenfalls kann man, unter Anwendung des Transitivitätsprinzips auch auf nicht-konzertierte, also über Zwischenstufen verlau- fende, Umlagerungen schließen. Der Prozeß:



der mit G_j als Zwischenstufe stattfindet, ist bevorzugt, wenn sowohl G_j mit G_i als auch G_j mit G_k topologisch nahe verwandt sind, also wenn:

$E_{i,i}=E_{i,j}$ oder $E_{j,j}=E_{j,i}$ und $E_{j,j}=E_{j,k}$ oder $E_{k,k}=E_{k,j}$ bei möglichst großen R-Werten eintreten.

Die Übereinstimmung der so zugänglichen Aussagen über konzertierte und nicht-konzertierte Valenzisomerisierungen mit Literaturdaten wurde zunächst am Beispiel der $(\text{CH})_6$ -Valenzisomeren überprüft (siehe Kap. 5).

5. Topologische Verwandtschaften und Valenzisomerisierungen in $(\text{CH})_6$ -Systemen

5.1. Literaturdaten zu Valenzisomerisierungen in $(\text{CH})_6$ -Systemen

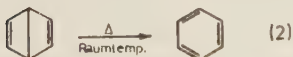
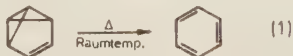
Unter den 5 bekannten $(\text{CH})_6$ -Valenzisomeren 1 - 5 nimmt Benzol



zweifelsohne aus historischen, theoretischen und anwendungsbezogenen Gründen den wichtigsten Platz ein. Es soll hier nicht auf die Problematik der "richtigen" Strukturformel für die chemische Qualität Benzol eingegangen werden, obwohl dieses Problem trotz breiten Umfangs in allen Lehrbüchern der organischen Chemie, noch sehr aktuell ist^{82,78)}. Vielmehr werden hier die in den letzten 20 Jahren synthetisierten und vielfach untersuchten Verbindungen 2 - 5 und deren gegenseitigen Umlagerungen, 1 einbezogen, vordergründig betrachtet.

Die Tatsache, daß sich 2 - 5 so lange der Observation entzogen haben (das erste substituierte Bicyclopropenyl wurde 1959, das erste unsubstituierte Dewar-Benzol 1963 nachgewiesen⁶⁸⁾) ist nicht zuletzt ihrer Tendenz zuzuschreiben, sich - leichter oder schwerer, konzertiert oder nicht-konzertiert - in den thermodynamisch am meisten begünstigten aromatischen Sechsring 1 umzulagern. Es gibt hierbei aber folgende Unterschiede:

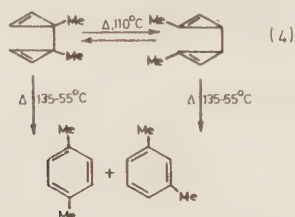
Dewar-Benzol und Benzvalen aromatisieren schon bei Raumtemperatur:^{10,68,79-80)}



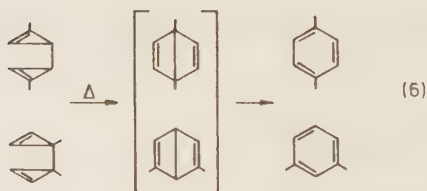
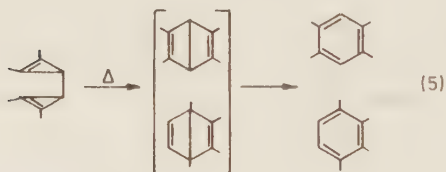
das Prisman erst bei etwa 100°C :^{10,68,80)}



und das Dimethyl-bicyclopropenyl gibt leichter eine Cope-Umlagerung, als eine Aromatisierung des C_6 -Gerüsts:⁷⁾



Es ist inzwischen sichergestellt, daß die Aromatisierung von di- und tetrasubstituierten Bicyclopropenylen über Dewar-Benzole als Zwischenstufen verläuft^{7,83)}:



Bei der Aromatisierung des Prismengerüsts (Hexamethyl-prisman) gibt es Hinweise für zwei nicht-konzertierte Mechanismen, einer über Dewar-Benzol und ein anderer über Benzvalen^{81,84-85};

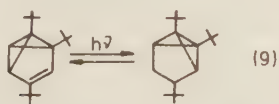


Während sich Dewar-Benzol während der Reaktion anreichert, konnte Benzvalen nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

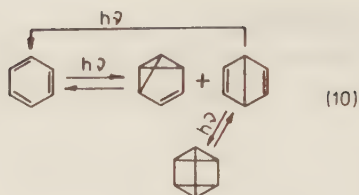
Es gibt auch Hinweise für die irreversible Umlagerung⁸⁶:



Außer der im Schema (4) angegebenen entarteten Cope-Umlagerung des Dimethyl-bicyclopropenyls ist auch beim tri-tert-Butyl-benzvalen eine [1,3] sigmatropische Automerisierung des Gerüsts bekannt⁸⁷⁻⁸⁸:



Die Bestrahlung von flüssigem Benzol mit UV-Licht liefert Dewar-Benzol, Benzvalen und Fulven (letzteres wird hier nicht berücksichtigt, weil es kein $(\text{CH})_6$ -Valenzisomer ist)⁸⁶. Bei der Bestrahlung von Dewar-Benzol bildet sich Prisman (reversibel). Sowohl Dewar-Benzol als auch Benzvalen können (außer thermisch) auch photochemisch aromatisieren. Die photochemischen Valenzisomerisierungen in den 5 hier betrachteten $(\text{CH})_6$ -Valenzisomerisierungen lassen sich im folgenden Schema zusammenfassen^{10,86}:



5.2. Der Graph der topologischen Verwandtschaften in $(CH)_6$ -Systemen

Von den dynamischen Teilgraphen der Verbindungen 1 - 5 ausgehend (vergleiche Abb. 22), wurden die entsprechenden Konnektivitätsgraphen konstruiert (siehe Abb. 23) und deren Eigenwertspektren sowie die Werte aller $E_{i,j}(R)$ -Funktionen ($i=1,2,\dots,5$; $j=1,2,\dots,5$) iterativ zwischen $R=15$ und $R=0$ berechnet (Schrittweite R : 0.01 bis 2.0, je nach Signifikanz des R -Bereichs⁺⁾). Die Eigenwerte wurden nach dem Jacobi-Algorithmus bestimmt. Das Programm wurde in der BASIC IV Sprache geschrieben und an einem HP 1830 Tischrechner berechnet.

Für jeden der 5 Konnektivitätsgraphen G_i^* erhält man auf diese Weise 5 $E_{i,j}(R)$ -Kurven.

In Abb. 29 sind die Abweichungen $E_{1,j}(R)$, ($j=1,2,\dots,5$), aufgetragen, also die Abweichungen des Konnektivitätsgraphen G_1^* (der der gestörten Benzolstruktur entspricht) von den dynamischen Teilgraphen der 5 $(CH)_6$ -Valenzisomeren. Die vier mit Pfeilen markierten Stellen entsprechen den Kreuzungen: $E_{1,1}=E_{1,3}$, $E_{1,1}=E_{1,5}$, $E_{1,1}=E_{1,2}$ und $E_{1,1}=E_{1,4}$. Die Werte des Parameters R , bei denen diese Kreuzungen stattfinden, nehmen in der angegebenen Reihenfolge ab. Daraus folgt, daß der nächste topologische Verwandte des Benzols das Benzvalen ist, der zweite das Dewar-Benzol, usw.

⁺⁾ Signifikant sind die R -Bereiche, in denen Kreuzungen der $E(R)$ -Kurven auftreten und die Erwartungswerte (Kap.9) liegen.

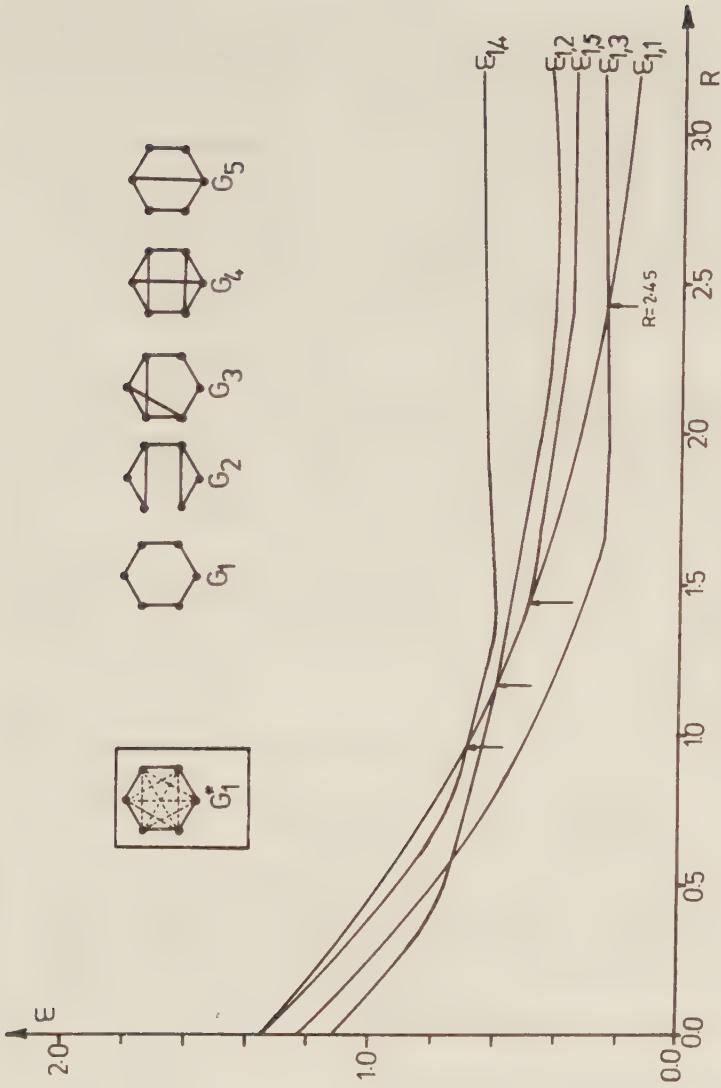


Abb. 29: $E_{1,j}(R)$ -Funktionen im Bereich von $R=0$ bis $R=3.0$

Es muß hier noch einmal betont werden, daß die obigen Aussagen über topologische Verwandtschaften unter Zuhilfenahme der Konnektivitätsgraphen $G_j^*(\infty)=G_j$, also der dynamischen Teilgraphen, als Referenzstrukturen entstanden sind. Das bedeutet, daß man für das "normale, ungestörte" System den Zusammenhang des dynamischen Teilgraphen annimmt. Wie im Kapitel 9 aber gezeigt wird, ist das nicht immer gerechtfertigt. Vielmehr wird stark vermutet, daß ein delokalisiertes System schon bei Normalbedingungen eher durch einen Konnektivitätsgraphen $G_j^*(R/\infty)$ beschrieben wird. Diese Vermutung wird durch die Empirie bestätigt.

Um zu überprüfen, zu welchen Aussagen die Wahl eines Graphen $G_j^*(R/\infty)$ als Bezugsstruktur führt, wurden die oben diskutierten Kreuzungen $E_{1,1}=E_{1,3}$ und $E_{1,1}=E_{1,5}$ auch für die Bezugsstrukturen $G_j^*(R=3)$ berechnet, weil die Erwartungswerte (siehe Abschnitt 9.3.) für diese Systeme bei $R=3$ liegen.

Bez. Struktur	Kreuzung: $E_{1,1}=E_{1,3}$	Kreuzung: $E_{1,1}=E_{1,5}$
$G_j^*(R=\infty)$	$R=2.45$	$R=1.42$
$G_j^*(R=3)$	$R=1.8$	$R=1.4$

Tab. 4: Topologische Verwandtschaftsgrade unter Berücksichtigung verschiedener Bezugsstrukturen

Wie die Werte aus Tab.4 zeigen, "bleibt" das Benzvalen auch für diesen Fall zum Benzol näher verwandt als das Dewar-Benzol (also gleiche qualitative Aussage wie oben). Bei der Wahl von Bezugsstrukturen bei noch kleineren R -Werten könnte sich die Situation allerdings umkehren.

Zur Bestimmung der Hierarchie der topologischen Verwandtschaften in $(CH)_6$ -Systemen wurden analog zu G_1^* auch die anderen 4 Konnektivitätsgraphen G_2^* , G_3^* , G_4^* und G_5^* untersucht und zwar unter Verwendung von $G_j^*(R=\infty)$ -Graphen als Bezugsstrukturen.

Die Ergebnisse sind in Abb. 30, im Graphen der topologischen Verwandtschaften zusammengefaßt.

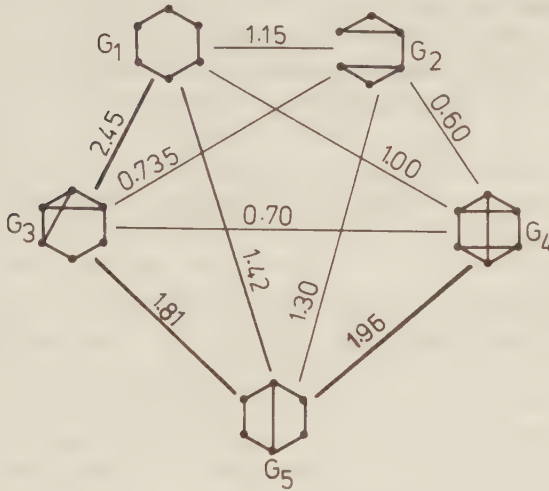


Abb. 30: Graph der topologischen Verwandtschaften in $(CH)_6$ -Systemen

Die Ecken dieses Graphen sind die 5 dynamischen Teilgraphen der 5 betrachteten Verbindungen und auf den Kanten sind jeweils die Werte angegeben, bei denen $\epsilon_{i,j} = \epsilon_{i,j}$ oder $\epsilon_{j,j} = \epsilon_{j,i}$, d.h. die Werte, bei denen ein Konnektivitätsgraph, der entweder die Information des einen oder des anderen dynamischen Teilgraphen trägt, von beiden gleichstark abweicht.

5.3. Diskussion der Ergebnisse

Für ein gegebenes Paar von dynamischen Teilgraphen sollte nach den Darlegungen von Seite 66-67 ein konzertierter Übergang umso leichter stattfinden, je größer die Zahl auf der Kante, die diese Teilgraphen verbindet, ist. Hierbei ist "leicht" nicht unbedingt mit "thermisch leicht" gleichzusetzen, denn bei der Bestimmung der topologischen Verwandtschaften wurden nicht nur Grundzustände betrachtet, sondern alle n Eigenwerte der Graphen.

Ein Vergleich der Kantengewichte aus Abb. 30 unter sich und dann mit den auf Seite 71-75 formulierten Umlagerungen zeigt eine gute Übereinstimmung:

Es wurden konzertierte Übergänge tatsächlich nur zwischen den $(CH)_6$ -Valenzisomeren beobachtet, die durch eine Kante mit hohem (größer als 1,3) Gewicht verbunden sind. So z.B. sind Isomerisierungen wie $\underline{3} \rightarrow \underline{1}$ oder $\underline{4} \rightarrow \underline{5}$ gut bekannt (siehe Reaktionsschemata (1), (7) und (10)), während über einen konzertierten Übergang des Typs $\underline{3} \rightarrow \underline{4}$ oder $\underline{4} \rightarrow \underline{2}$ noch nie berichtet wurde (weder thermisch noch photochemisch).

Bei der Leichtigkeit, mit der $\underline{3}$ und $\underline{5}$ einerseits und $\underline{4}$ und $\underline{2}$ andererseits in Benzol übergehen (siehe Reaktionsschemata (1), (2), (3) und (4)) ist eine deutliche Korrelation zu den entsprechenden Kantengewichten aus Abb. 30 festzustellen.

Aus Abb. 30 kann weiter geschlossen werden, daß sowohl $\underline{4}$ als auch $\underline{2}$ aufgrund ihrer topologischen Verwandtschaften zum Dewar-Benzol $\underline{5}$, in einem nicht-konzertierten Zweistufenprozeß mit $\underline{5}$ als Zwischenstufe aromatisieren sollten. Diese Aussage wird durch die Experimentaldaten ((5), (6) und (7)) bestätigt.

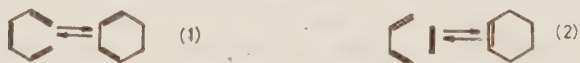
Während Benzvalen sehr leicht und konzertiert in Benzol übergehen kann ($R=2.45$), sollte beim Dewar-Benzol ein konzertierter (1.42) und ein nicht-konzertierter (1.81) Prozeß zu Ben-

zol führen können. Diese beiden Prozesse müßten miteinander konkurrieren. Die in Schema (8) angegebene Umlagerung und die Tatsache, daß aus Benzol nie Dewar-Benzol entsteht, ohne daß dabei auch Benzvalen entstünde (siehe Schema (10)), sprechen tatsächlich dafür, daß Benzvalen als Intermediar zwischen Dewar-Benzol und Benzol in Frage kommen kann. Der Prozeß (8) ist in der Interpretation des Modells in beide Richtungen erlaubt. Das Benzvalen, das sich in der Reaktion nach links (Schema (8)) bildet, geht aber wahrscheinlich weiter in das topologisch nahe verwandte Benzol über.

Die interessanteste Aussage, die aus der Abb. 30 resultiert, betrifft das Bicyclopropenyl 2. Aufgrund seiner Isoliertheit (keine nahen topologischen Verwandten) sollte es am schwersten konzentriert in eine der anderen, hier untersuchten Strukturen übergehen. Das bedeutet aber noch nicht zwingend, daß der Struktur 2 die chemische Mobilität völlig fehlt. Es besteht noch die Möglichkeit der entarteten Valenztautomerie (Automerie), bei der Edukt und Produkt gleich sind, oder, in der Sprache des Modells des Konnektivitätsgraphen, daß bei $G_i \rightleftharpoons G_j$ gilt: G_i ist isomorph zu G_j . Die entartete Cope-Umlagerung im Bicyclopropenylgerüst verläuft konzentriert^{7,83)} und steht in voller Übereinstimmung mit der obigen Aussage.

6. Vergleich der Aussagen des Modells des Konnektivitätsgraphen mit den Woodward-Hoffmann Regeln

Will man das Modell des Konnektivitätsgraphen auch auf Systeme ausdehnen, die nicht aus gleichen Zentren bestehen (1), oder



gar auf solche, deren dynamische Teilgraphen nicht zusammenhängend^{A)} sind (2), so dürfte der einfache Formalismus in diesem Modell als nicht mehr gerechtfertigt erscheinen⁺).

Es wurden dennoch einige solche Beispiele berechnet, um einen Vergleich zu den Woodward-Hoffmann Regeln für thermisch erlaubte Prozesse herzustellen. Bei diesen Beispielen wurden zur Bestimmung der $E(R)$ -Werte (siehe Seite 63-64) nur die ersten $n/2$ Eigenwertdifferenzen aufsummiert, was der Betrachtung der Systeme im Grundzustand entspricht.

Die Einbeziehung der $[2+2+2]$ Cycloaddition von 3 Ethin-Molekülen zu Benzol, der $[4+2]$ Diels-Alder Cycloaddition von Butadien und Ethen zu Cyclohexen und des elektrocyclischen Ringschlusses von Hexatrien zu 1,3-Cyclohexadien in die Berechnungen an 6-Zentrensystemen führt zu den in Abb. 31a dargestellten topologischen Verwandtschaften:

⁺) Bei unzusammenhängenden dynamischen Teilgraphen ist es nötig, für unzusammenhängende Ecken einen Weg der Länge $l \neq \infty$ einzuführen. Die Größe von l ist der chemischen Umgebung und äußeren Parametern (z.B. Druck) anzupassen. Die Rechnungen, die zu den weiter unten angeführten Ergebnissen führten, wurden zwecks Sicherung der qualitativen Aussagen mit verschiedenen Werten für l (zwischen $l=2$ und $l=10$) an jedem Beispiel durchgeführt.

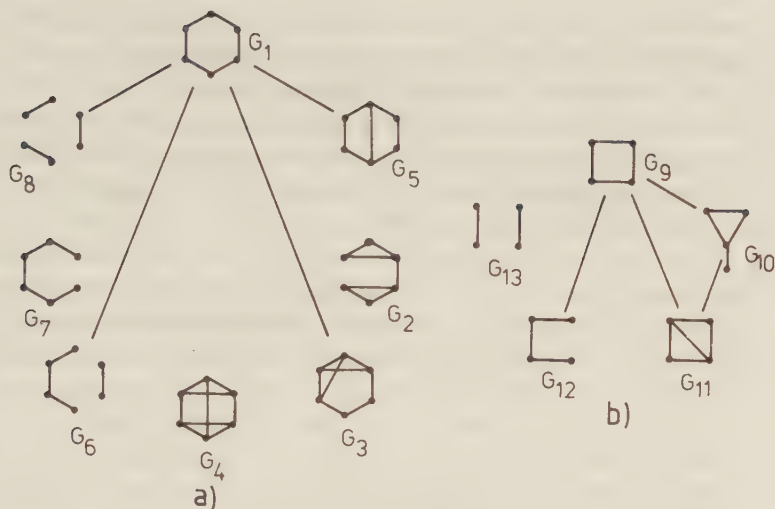


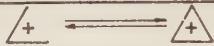
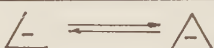
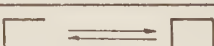
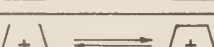
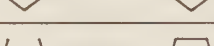
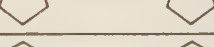
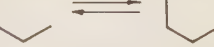
Abb. 31: Topologische Verwandtschaften in 6-Zentrensystemen (a) und in 4-Zentrensystemen (b)

Aus Gründen der Einfachheit wurden in Abb. 31a nur die topologischen Verwandtschaften zum Benzol dargestellt usw. wurden nur die Strukturen durch Linien verbunden, die einen hohen topologischen Verwandtschaftsgrad haben. Die numerischen Werte wurden weggelassen, weil sie der unzusammenhängenden Graphen wegen, zu falschen Schlüssen führen könnten (siehe auch Fußnote von Seite 80). In Abb. 31b sind die topologischen Verwandtschaften für alle 5 betrachteten 4-Zentrensysteme qualitativ dargestellt.

Die Ergebnisse aus Abb. 31 (a und b) stehen in exakter Übereinstimmung mit den Woodward-Hoffmann Regeln für all-suprafacial ablaufende Cycloadditionsprozesse und für konrotatorische electrocyclic Reaktionen¹⁾:

Sowohl die $[2_s + 2_s + 2_s]$ Cycloaddition als auch die $[4_s + 2_s]$ Cycloaddition (siehe Abb. 31a) (nicht aber die $[2_s + 2_s]$ Cycloaddition - siehe Abb. 31b) sind symmetrie-erlaubt und durch eine Vielzahl von Literaturdaten^{1,2,9)} belegt. Die konrotatorische elektrocyclische Reaktion ist in 4-Zentrensystemen (nicht aber in 6-Zentrensystemen) erlaubt und ebenfalls durch zahlreiche Experimentaldaten bestätigt^{1,2,9)}.

Die Desaminierungsprodukte von Cyclopropyl-methylamin und Cyclobutylamin mit HNO_2 ⁸⁹⁻⁹¹⁾ korrelieren ebenfalls gut mit den Daten aus Abb. 31b, dies soll hier aber nicht näher erörtert werden.

PROZESS	Kreuzungsbereich $E_n - E_{17}$	Topologischer Verwandtschaftsgrad	Nach Woodward und Hoffmann konrotatorisch (thermisch)
	R=11	niedrig	verboten
	R=12	(hoch)	erlaubt
	R=2-2	hoch	erlaubt
	R=28	hoch	erlaubt
	R=1	niedrig	verboten
	R<1	niedrig	verboten
	R=21	hoch	erlaubt

Tab. 5: Topologische Verwandtschaften zwischen verschiedenen "Weg"- und "Kreis"-Strukturen gleicher Zentren- und "Elektronenbesetzungszahl" und Vergleich mit den Woodward-Hoffmann Regeln

Wie aus der Tabelle 5 ersichtlich ist, gilt die Übereinstimmung betreffend electrocyclic Reaktionen nicht nur für 4- und 6-Zentrensysteme, sondern allgemein usw. sowohl für neutrale, als auch für ionische Systeme. Besteht zwischen den entsprechenden dynamischen Teilgraphen ein hoher topologischer Verwandtschaftsgrad, so entspricht dies dem Fall eines Woodward-Hoffmann erlaubten Prozesses, bei verbotenen Reaktionen ist der topologische Verwandtschaftsgrad klein. Auf zwei Aspekte muß hierbei allerdings hingewiesen werden:

- 1- "Erlaubt" und "verboten" passen nicht in die Denkweise des Modells. Die beiden Begriffe müssen durch "bevorzugt" und "weniger bevorzugt" ersetzt werden;
- 2- bei der Entscheidung, ob zwei Strukturen topologisch "nahe" verwandt sind oder nicht, muß ihr topologischer Verwandtschaftsgrad in Relation zu den Verwandtschaftsgraden zwischen Strukturen gleicher Zentren- und "Elektronenbesetzungszahl" gesehen werden.

Die Übereinstimmung der Aussagen des Modells des Konnektivitätsgraphen mit den Orbitalsymmetrieregeln erstreckt sich auf die Fälle, wo die monocyclische Struktur des Systems im Übergang die auf K_n ausgezeichnete Struktur ist und den ersten $n/2$ Eigenwerten die bestimmende Bedeutung zugemessen werden kann.

Reaktionen, bei denen maßgebend für die Struktur des Molekülreaktionsraumes^{+) 6-Zentrensysteme sind, erfüllen oft (Ausnahmen: ionische oder elektronisch angeregte 6-Zentrensysteme) die obige Bedingung, weil in neutralen C_6 -Systemen die cyclische Delokalisation die günstigste ist (siehe Kap. 7).}

Die im experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebenen Prozesse $\underline{3} \rightarrow \underline{2}$ und $\underline{21} \rightarrow \underline{19} + \underline{20}$ (siehe Schema von Seite 37) sind Beispiele für die nach Abb. 31a erlaubten $[2_s + 2_s + 2_s]$ Cycloadditions -reversions- bzw. $[4_s + 2_s]$ Cycloadditions -reversions- prozesse.

^{+) Atome, zwischen denen eine Änderung des chemischen Zusammenhangs eintritt⁹²⁾.}

Das gesamte chemische Verhalten der beiden Titelverbindungen 1 und 2 beweist, daß die 6 C-Atome, die sowohl dem zentralen Teil des Moleküls als auch jeweils einem Benzolring angehören, sich in ihrer Reaktivität deutlich von den 6 nicht-benzenoiden (CH)-Einheiten unterscheiden, die für die beiden o.g. Prozesse verantwortlich sind. .

So gesehen handelt es sich bei diesen beiden Prozessen um zwei Reaktionen, die nach Abb. 31a zwischen topologisch nahe verwandten Strukturen stattfinden und daher bevorzugt (bzw. leicht) ablaufen sollten. Dies entspricht den experimentellen Beobachtungen (siehe Kap. 2).

Es ist zu beachten, daß gerade in diesen Beispielen durch den Zusammenhang und die Geometrie in 3 bzw. 21 die Bedingungen erfüllt sind, in denen die "Entfernung" l zwischen den entsprechenden nicht zusammenhängenden Ecken in den dazugehörigen dynamischen Teilgraphen G_8 bzw. G_6 (siehe Abb. 31a) nicht viel größer zu wählen ist, als es bei zusammenhängenden der Fall ist⁺⁾ . In diesen Bedingungen aber, ist der Verwandtschaftsgrad zwischen G_8 und G_1 bzw. G_6 und G_1 besonders hoch (die Kreuzungswerte der entsprechenden $E(R)$ -Kurven liegen bei einer Wahl von $l=2$ bei $R>2$).

Offensichtlich haben bei den im experimentellen Teil beschriebenen Verbindungen auch deren geometrische Eigenschaften wesentliche Einflüsse auf ihr chemisches Verhalten. Bei der Weite des C_{12} -Ringes ist neben dem Zusammenhang auch die räumliche Lage der reagierenden Zentren von Bedeutung. Für die Berücksichtigung sterischer Effekte muß man entweder (wie oben gezeigt wurde) einen zweiten Parameter l (neben dem Parameter R) einführen, oder zu gerichteten Graphen⁹³⁾ übergehen.

⁺⁾ In 3 z.B. scheint die Wechselwirkung "durch den Raum" für die 6 (CH)-Einheiten noch größer zu sein, als im Fall der Homoaromatizität.

Durch die in diesem Kapitel besprochenen Beispiele wird belegt, daß Reaktionen, die nach den Woodward-Hoffmann Regeln erlaubt sind, nach den Aussagen des Modells des Konnektivitätsgraphen ebenfalls erlaubt sind. Unter bestimmten Bedingungen (siehe Seite 83) führt das hier vorgestellte Modell zu Aussagen, die sich mit den Orbitalsymmetrieregeln decken (siehe Tab. 5). Es gibt aber zahlreiche Beispiele von experimentell beobachteten Umlagerungen, die symmetrie-verboten sind, aber mit den Aussagen der topologischen Verwandtschaftsgrade (siehe Abb. 30 und Abb. 37) gut übereinstimmen.

7. Der vollständige Graph als Referenzstruktur für die Berechnung von Delokalisationsenergien

7.1. Methoden zur Berechnung von Delokalisationsenergien

In der theoretischen organischen Chemie haben sich die Begriffe Delokalisationsenergie³⁹⁾ und Resonanzenergie⁹⁴⁾ zur Beschreibung der Stabilität chemischer Verbindungen eingebürgert. Während "Resonanzenergie" an die Überlagerung von Grenzstrukturen im Sinne der VB-Theorie erinnert, suggeriert die Bezeichnung "Delokalisationsenergie" Bindungen, die über mehr als 2 Atome ausgedehnt sind und paßt daher besser in die Terminologie der MO-Theorie. In der Literatur wird trotzdem, auch dann wenn es sich um MO-Berechnungen handelt, bevorzugt die Bezeichnung "Resonanzenergie" (RE) gebraucht, deren Bedeutung M.J.S. Dewar so sieht: "'Resonance' in this chemical sense is then a measure of the extent to which the observed properties of the molecule differ from those calculated assuming additivity"⁹⁵⁾.

Die ersten Versuche, das "anormale" Verhalten durchkonjugierter Verbindungen (z.B. Hydrierungswärme des Benzols im Vergleich zu der des Cyclohexens und des 1,4-Cyclohexadiens⁹⁶⁾) theoretisch zu beschreiben, bestanden in der Berechnung der Differenz zwischen der π -Energie des delokalisierten Systems und des entsprechenden Systems mit lokalisierten Doppelbindungen⁹⁷⁾:

$$RE = E_{\pi} - 2n_{\pi}$$

(RE: Resonanzenergie, E_{π} : π -Energie des delokalisierten Systems, n_{π} : π -Energie der isoliert betrachteten Doppelbindungen).

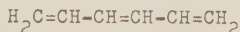
Die nach diesem Verfahren berechnete RE steigt monoton mit der Anzahl der konjugierten Doppelbindungen und führt z.B. zu der Aussage, daß Graphit der stabilste Aromat sein müßte.

Auch wenn man die so berechnete RE durch die Anzahl der an der Konjugation beteiligten Elektronen mittelt, kommt man nicht viel weiter: Naphtalin hat danach eine größere REPE (Resonanz-

energie per Elektron) als Benzol⁹⁸⁾, eine Aussage, mit der sich nicht viel anfangen läßt.

In den Jahren seit 1965 sind eine Reihe von Arbeiten erschienen (siehe Übersichten hierzu in Ref. 99 und 100), in denen bessere Methoden zur Berechnung der RE vorgeschlagen werden.

1965 haben Dewar und Gleicher festgestellt^{95,101-102)}, daß die nach dem Pariser-Parr-Pople (PPP) Self-Consistent-Field (SCF)-MO-Verfahren bestimmten π -Energien offenkettiger Polyene eine lineare Funktion von n (siehe unten) sind, sich also additiv



aus einzelnen Bindungstermen berechnen lassen:

$$E_R = n_1 E_1 + n_2 E_2$$

(E_R : Referenzenergie = Energie eines hypothetischen, offenkettigen Polyenmoleküls, n_1, n_2 : Anzahl der Einfach- bzw. Doppelbindungen, E_1, E_2 : Konstanten, die sich aus empirischen Parametern ableiten lassen).

Die Dewar-Resonanzenergie (DRE) einer cyclischen Verbindung ist dann:

$$\begin{array}{rcl} \text{DRE} = & E_{\pi} & - & (n_1 E_1 + n_2 E_2) \\ & \text{cyclische} & & \text{offenkettiges} \\ & \text{Verb.} & & \text{Polyen} \end{array}$$

Die DRE wurden für Annulene, polykondensierte Aromaten, exo-cyclische Polyene, nicht-benzenoide polycyclische Polyene, Heterocyclen und konjugierte Carbonylverbindungen berechnet^{95,101-102)} und eine gute Übereinstimmung mit Experimentaldaten festgestellt. Man erhält für Aromaten positive und für Antiaromaten negative DRE.

1971 konnten Hess und Schaad zeigen, daß man zu ähnlich guten Ergebnissen auch dann kommt, wenn nur die von Dewar benutzten Referenzstrukturen eingesetzt werden, man aber die π -Energie durch die einfache HMO-Methode bestimmt^{103-104,98)}. Damit war bewiesen, daß für die Güte solcher Berechnungen nicht der Sophi-

stiphizierungsgrad der quantenchemischen Rechenmethode, sondern die eingesetzte Referenzstruktur verantwortlich ist.

Gutman, Milun und Trinajstić führten 1975 den Begriff der topologischen Resonanzenergie (TRE) ein, deren Werte aufgrund der topologischen Verhältnisse eines Moleküls oder Ions (und ohne empirische Parameter) berechnet werden können¹⁰⁰⁾. Sie gehen hierbei von den "Molekülgraphen" der π -Systeme in konjugierten Verbindungen aus und entwickeln unter Anwendung des Sachs-Theorems¹⁰⁵⁾ explizite Formeln für die π -Energien der entsprechenden Systeme. Diese Formeln machen die Werte der π -Energien direkt (ohne Eigenwerte und ohne charakteristisches Polynom) zugänglich, bzw. durch einfache Abzählung der Sachs-Graphen, in die sich der gegebene Graph zerlegen läßt. Die TRE ergibt sich dann als Differenz zwischen den π -Energien eines cyclischen und eines acyclischen Systems mit gleicher Zentrenzahl. Letztlich bedeutet also diese Verfahrensweise also nur eine Übersetzung von Dewars (und Breslows¹⁰⁶⁾) Idee des offenkettigen Polyens als Referenzstruktur in einen graphentheoretischen Formalismus.

Eine neuartige Referenzstruktur hingegen wurde 1975 von Jun-ichi-Aihara vorgeschlagen⁹⁹⁾. Er nimmt die π -Energie eines unendlich weiten monocyclischen Systems II ($n \rightarrow \infty$) als nicht-



aromatische Vergleichsbasis für das cyclische konjugierte System I. Zur Berechnung der π -Energien benutzt er ebenfalls das Sachs-Theorem¹⁰⁵⁾. Die Werte korrelieren gut mit denen von Hess und Schaad^{103-104, 92)}.

In allen hier angeführten Methoden wird eine Separation der π -Energie von der des σ -Gerüsts vorausgesetzt. Die berechneten Werte sind rigoros nur auf Monocyclen anwendbar, können aber mit einigem Erfolg auch auf polykondensierte konjugierte Rin-

ge (z.B. polykondensierte Aromaten) und sogar auf Cyclen mit fortgesetzter Konjugation in Seitenketten angewandt werden.

Es gibt aber eine Reihe von Fällen, wo die berechneten RE (sei es DRE, sei es TRE) zu falschen Schlüssen führen¹⁰⁷⁾.

Einen besonderen Platz nehmen hierbei die Moleküle mit isospektralen Graphen (siehe Kap. 9) ein.

Auch die Delokalisation in polyedrischen Systemen vom Typ der Borane, Carborane und nicht-klassischen Carbokationen hat weder mit monocyclischen noch mit acyclischen Strukturen viel zu tun. Hierzu schlugen King und Rouvray 1977 vor, die Bindungstopologie nicht mit ringförmigen Strukturen C_n , sondern mit der Struktur des vollständigen Graphen K_n zu beschreiben^{62,56)}.

7.2. K_n als Referenzstruktur

Zur gleichen Zeit und unabhängig von den zuletzt zitierten Autoren wurde der vollständige Graph K_n vom Verfasser auch als Referenzstruktur für die Eigenwertsumme konjugierter Kohlenwasserstoffe vorgeschlagen¹⁰⁸⁾. Dabei wurde von drei Forderungen ausgegangen:

- 1- Die Bezugsstruktur muß alle möglichen diskreten Strukturen, die konjugierten π -Elektronensystemen gleicher Zentrenzahl zugeordnet werden können, als Teilstrukturen enthalten.
- 2- Die Eigenwertsumme der Referenzstruktur muß bei verschiedener Zentrenzahl n invariant sein.
- 3- Die Invarianz der Eigenwertsumme der Referenzstruktur muß für den gesamten Definitionsbereich des Parameters $R_E[0, \infty)$ gelten.



Abb. 32: Vollständiger Graph K_6 und Vereinigungen verschiedener vollständiger Graphen K_n mit $n < 6$

Während die zweite Forderung von allen möglichen Vereinigungen^{A)} vollständiger Teilgraphen von K_n (siehe Abb. 32) erfüllt ist, entspricht nur K_n allen drei gestellten Forderungen.

Durch die Wahl des vollständigen Graphen K_n als Referenzstruktur wird das Prinzip der σ - π Separation verletzt. Die Neigung konjugierter Kohlenwasserstoffe, insbesondere $(CH)_n$ -Systeme, zu konzertierten Valenzisomerisierungen, bei denen aus π -Bindungen σ -Bindungen entstehen und umgekehrt, rechtfertigt die Aufhebung dieser Separation. Das ist übrigens kein Novum, denn nicht nur in Arbeiten über polyedrische Carbokationen⁵⁶⁾, sondern auch bei der Betrachtung von Phänomenen, wie das der "through bond" Wechselwirkungen über Cyclopropan- oder Cyclobutanringe¹⁰⁹⁾ gibt man die strenge Trennung in σ - und π -Bindungen auf.

Der vollständige Graph K_n wurde auch zur topologischen Beschreibung eines $(CH)_n$ -Systems im Übergang einer konzertierten Reaktion benutzt (siehe Kap. 4). Indem man nun K_n zur Abschätzung von relativen Stabilitäten chemischer Systeme heranzieht, kann man ihm die Bedeutung eines hypothetischen Moleküls zuordnen, in das jedes andere $(CH)_n$ -Molekül bei "maximaler Störung" (= Auslöschung der eigenen Struktur durch deren Komplement) übergeht.

Diese Auffassung zeigt, daß sich die Wahl des Graphen K_n als Referenzstruktur in die Tradition chemischen Denkens einordnet¹¹⁰⁾:



Abb. 33: G_1 und $\tilde{G}_1$, zu C_6 komplementäre Graphen; K_3 , zu C_6 homöomorpher Graph

Die Beschreibung eines $(CH)_n$ -Systems durch die Einheit eines dynamischen Teilgraphen (siehe Seite 53) und dessen Komplement kommt Kekulé's Verfahrensweise gleich, wenn er zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse im Benzol die Struktur G_1 und deren Komplement $\tilde{G}_1$ in Bezug auf den zu K_3 homöomorphen¹⁾ Ring C_6 benutzt.

Das Wesentliche an Dewars Betrachtungen über Aromatizität und Antiaromatizität ist, daß er K_3 -homöomorphe Strukturen mit K_2 -homöomorphen Strukturen vergleicht.



Abb. 34: Vollständige Graphen K_2 , K_3 und K_n ; "Weg" P_n ; "Kreis" C_n .

Die Idee, die der Wahl von K_n als Bezugsstruktur für ein System mit n Zentren zugrundeliegt ist deshalb mit Dewars Idee verwandt. Was sie von ihr unterscheidet ist, daß hier nicht auf den vollständigen Graphen K_2 oder einen zu ihm homöomorphen Graphen P_n , sondern auf den vollständigen Graphen höchster Dimension (für ein System mit n Zentren) K_n bezogen wird.

7.3 Topologische Delokalisationsindices (TDI) für $R \rightarrow \infty$

Es wird angenommen, daß ein chemisches System die Situation, in der es durch einen Konnektivitätsgraphen bei $R \rightarrow \infty$ beschrieben wird, erreichen kann (aktualisierbare Eigenschaft). Das ist die Situation, in der die topologischen Verhältnisse im dynamischen Teilgraphen abgebildet sind.



Dewar-Benzol Dewar-Benzol Dewar-Benzol
(Valenzstrichformel) (Konnektivitätsgraph) (dynamischer Teilgraph)

Abb. 35: Valenzstrichformel, Konnektivitätsgraph und dynamischer Teilgraph für das Dewar-Benzol

Als numerischen Wert, der die topologisch bedingte Stabilität eines Systems mit einem gegebenen dynamischen Teilgraphen charakterisiert, wird der topologische Delokalisationsindex (TDI) mit folgender Definition vorgeschlagen:

$$\text{TDI} = \frac{1}{n} \left[\sum_{j=1}^n w_j x_j - \sum_{j=1}^n w_j x_{K,j} \right]$$

wobei: n : Zentrenzahl, über die sich die Delokalisation ausdehnt (bei $(\text{CH})_n$ -Systemen die Zentrenzahl selbst),

x_j : der j -te Eigenwert der betrachteten Struktur,

$x_{K,j}$: der j -te Eigenwert von K_n ,

w_j : Wichtungsfaktor für den j -ten Eigenwert.

Die Wichtung der Eigenwerte wird in Analogie zum Pauli-Prinzip und zur Hundeschen Regel vorgenommen, d.h.:

- für gerade n gilt:

$$w_j = \begin{cases} 2 & \text{für } j \leq n/2 \\ 0 & \text{für } j > n/2 \end{cases}$$

- für ungerade n (das sind meistens ionische Systeme oder Heterocyclen) nehmen w_j die Werte 0, 1 oder 2 an, je nach der Zahl der an der Delokalisation beteiligten Elektronen (siehe weiter).

Es ist offensichtlich, daß der so definierte topologische Delokalisationsindex (TDI) die Bedeutung einer topologischen Resonanzenergie (TRE)¹⁰⁰⁾ hat und sich nur durch die benutzte Referenzstruktur von dieser unterscheidet. Der Wert des TDI kann als Maß dafür angesehen werden, um wieviel ein System im Grundzustand einer durch den entsprechenden dynamischen Teilgraphen beschriebenen Struktur stabiler wäre, als im Grundzustand einer Struktur, die durch den vollständigen Graphen K_n beschrieben wird. Wie später gezeigt wird, beschreibt weder der dynamische Teilgraph, noch der vollständige Graph K_n die zeitlich gemittelte Struktur eines realen Systems.

Um einen qualitativen Vergleich zu Literaturdaten zu haben, wurden die Werte der TDI für Streifensysteme (offenkettige Polyene) und Monocyclen berechnet und in Abb. 36 dargestellt.

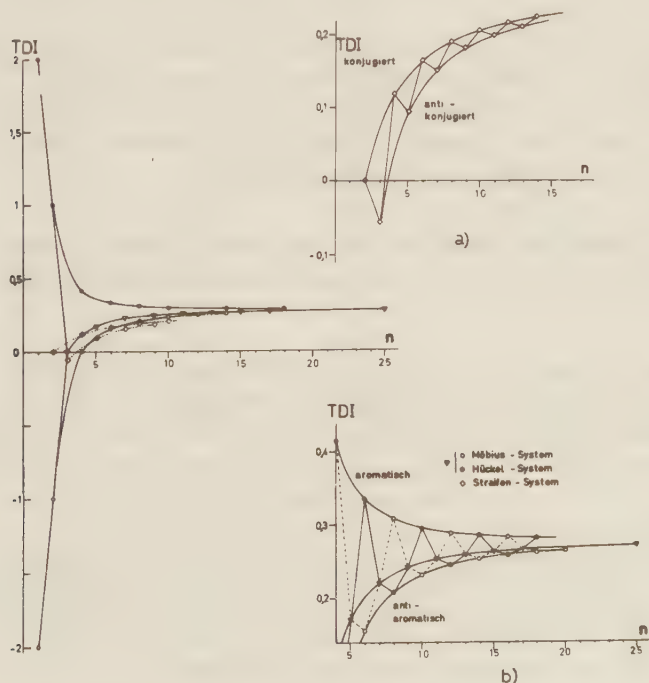


Abb. 36: Topologische Delokalisationsindizes TDI ($R \rightarrow \infty$) für "Streifensysteme" (a) und für Monocyclen (b); links sind die beiden Fälle in einem Diagramm dargestellt

Die Streifensysteme zeigen keine Linearität, sondern eine Alternanz ihrer TDI: Alle geradzahligen Systeme sollten danach stabiler sein als die jeweils benachbarten ungeradzahligen Systeme. Man sollte deshalb konsequenterweise von einem konjugierten und einem antikongugierten System der linearen Konjugationsklasse sprechen⁸²⁾. Dadurch aber ist die Tauglichkeit der Streifensysteme als Referenzstrukturen eingeschränkt.

Eine ähnliche (nur viel breitere) Alternanz gibt es auch bei monocyclischen Systemen, sowohl bei den Hückel- als auch bei den Möbius-artigen (siehe Abb. 36b und Abb. 19 von Seite 44): Die $(4n+2)$ -Hückelsysteme und die $4n$ -Möbiussysteme lassen sich auf der oberen Einhüllenden der Aromaten zusammenfassen, während die $4n$ -Hückelsysteme und die $(4n+2)$ -Möbiussysteme der unteren Einhüllenden der Antiaromaten angehören. Für ungeradzahlige n fallen die TDI der Hückel- und Möbiussysteme zusammen.

Die Aussagen, die die Abb. 36b über Aromatizität bzw. Antiaromatizität liefert, stimmen mit denen aus der Literatur⁹²⁻¹⁰⁴⁾ überein und demonstrieren somit, daß sich das hier beschriebene Modell bei Anwendung auf bestimmte Spezialfälle äquivalent zu den vorhandenen Modellen verhält.

Der allgemeinere Charakter des vorliegenden Modells besteht in seiner Anwendbarkeit auf polycyclische und polyedrische Systeme⁺⁾ .

⁺⁾ Es gibt keine scharfe Grenze zwischen polycyclischen und polyedrischen Strukturen. Außerdem ist die Abgrenzung polycyclischer Systeme von polyedrischen im graphentheoretischen Formalismus des Modells gewissermaßen problematisch, weil die beiden Begriffe eine geometrische Betrachtungsweise voraussetzen. Als polyedrisch sollen hier deshalb jene Strukturen gelten, deren dynamische Teilgraphen eine relativ hohe Anzahl von Hamilton Kreisen^{A)} kleiner Längen haben. Diesen Graphen entsprechen im Falle der $(CH)_n$ -Valenzisomeren Käfig-artige Strukturen.

Valenzstrichformel	TDI	Valenzstrichformel	TDI
	0.333		0.470
	0.276		0.333
	0.244		
	0.141		0.237
	0.122		0.321
	0.098		0.321
	0.129		
	0.099		

Tab. 6: TDI einiger $(\text{CH})_n$ -Systeme für $R \rightarrow \infty$

In der Tabelle 6 sind die TDI (für $R \rightarrow \infty$) der Valenzisomeren aus der Benzolreihe und der bisher am besten untersuchten $(\text{CH})_7^+$ -Carbokationen (siehe Literatur hierzu in Kap. 8) aufgelistet.

Da bei der oberen Gruppe die Zahl der Elektronen, die an der Delokalisation beteiligt sind, gleich der Zentrenzahl 6 ist und in der unteren Gruppe die Zahl der Zentren 7, die Elektronenzahl aber nur 6 ist, kann man die numerischen Werte nicht direkt vergleichen. Auch sollte man bei einem Vergleich der TDI für Systeme verschiedener Zentrenzahl n den allgemeinen Anstieg der Kurven aus Abb 36a und 36b im Auge behalten (d.h. die Tatsache berücksichtigen, daß für steigende n die TDI aller zusammenhängenden Strukturen, nicht nur der cyclischen, anwachsen).

Vergleicht man die TDI der Systeme gleicher Zentren- und Elektronenbesetzungszahl unter sich, so treten ebenfalls Diskrepanzen zu den bekannten Eigenschaften dieser Systeme hervor: Prisman müßte so stabil sein wie Benzol, Benzvalen noch stabiler. Mindestens drei Valenzisomeren des Tropylium-Ions (die aus der rechten Spalte in der Tab. 6) müßten stabiler sein als dieses.

Da der Definition des TDI die Struktur des vollständigen Graphen K_n zugrundeliegt (für alle neutralen Systeme mit gerader Zentrenzahl bedeutet das numerisch die Zahl 1), ist nicht zu erwarten, daß die Stabilität eines Systems nur durch seinen TDI beschrieben wird. Es kann auch nicht gefordert werden, daß die TDI, die ja frei sind von jedwelchen empirischen Parametern, im Detail mit dem Experiment besser übereinstimmen als etwa die Resonanzenergien von Dewar oder die von Hess und Schaad. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, läßt sich aber eine Einteilung der $(CH)_n$ -Systeme in die monocyclische und in die polyedrische Delokalisationsklasse durchführen. Davor seien aber noch folgende Bemerkungen zu den Unstimmigkeiten aus Tab. 6 und zu dem Begriff der Stabilität gemacht:

Man könnte (allerdings die Begrifflichkeit des vorliegenden Modells verlassend) die Ursache der Nicht-Übereinstimmung der TDI aus Tab. 6 mit den realen Eigenschaften einiger Systeme in der Vernachlässigung sterischer Bedingungen suchen, die bei kleinen

Ringen (C_3 und C_4) eine hohe, destabilisierende Ringspannung zur Folge haben. Der entscheidende Beitrag kommt hierbei den C_3 -Ringen zu, die über mindestens 2 Ecken an den Rest ancondensiert sind. Die Strukturen mit solchen Ringen wurden in der Tab. 6 von den anderen abgesondert (rechte Spalte). Die TDI der in der linken Spalte verbleibenden Strukturen weisen dann eine bessere Korrelation zu den Eigenschaften dieser Systeme auf. Eine weitere Anpassung der TDI in diesem Sinne würde man erreichen, wenn die Anzahl der C_3 - und C_4 -Ringe und die Art ihres Einbaus ins Gerüst als Korrekturfaktoren bei der Berechnung der TDI berücksichtigt würden. Diese Korrekturfaktoren wären mit Experimentalparametern korrelierbar. Das Abzählen und codifizierte Beschreiben des Einbaus der C_3 - und C_4 -Ringe ist programmtechnisch kein schwieriges Problem, das Auffinden der geeigneten Experimentalparameter dürfte auch lösbar sein.

An dieser Stelle erscheint es aber eher notwendig, einige Anmerkungen zum Begriff "Stabilität", der sich ja nur sehr begrenzt in Zahlen fassen läßt, hinzuzufügen. Nach Primas¹¹¹⁾ heißt ein molekulares System stabil, "wenn bei einer beliebigen, infinitesimal kleinen Verschiebung des Kerngerüsts nur rücktreibende Kräfte auftreten". Auf der Born-Oppenheimer-Potentialhyperfläche eines Systems¹¹¹⁾ ist diese Bedingung in den lokalen Minima erfüllt und die einem solchen Minimum zugehörige Kernkonfiguration nennt Primas "Struktur der BO Molekel". Damit eine BO-Molekel nun physikalisch stabil ist, ist es notwendig, daß keiner der um das entsprechende lokale Minimum liegenden Sattelpunkte so tief ist, daß die Nullpunktsenergie der Schwingungen des Kerngerüsts höher als dieser Sattelpunkt läge (physikalische Stabilitätsbedingung bei $T=0^\circ K$).

Diese theoretische Fassung des Stabilitätsbegriffs ist der chemischen Realität in ihrer Vielfalt adäquater als der Versuch, Stabilität direkt mit Resonanzenergien oder TDI zu korrelieren.

Trotzdem ist die Benutzung solcher Methoden durchaus legitimiert, denn mit heutigen Mitteln ist der Rechenaufwand,

der zur Berechnung von BO-Hyperflächen für Systeme mit 6 bis 10 Atomen notwendig wäre, noch nicht zu bewältigen. Sowohl die Resonanzenergien verschiedenster Definitionsweisen (siehe Abschnitt 7.1.) als auch die TDI des hier beschriebenen Modells können aber nur relative Stabilitätsunterschiede innerhalb bestimmter Äquivalenzklassen von Molekülen befriedigend charakterisieren.

Eine fundamentale, für den allgemeinen Fall bisher unbeantwortete Frage⁺⁾ die sich bei der Einteilung delokalisierten Systeme in solche Klassen stellt, lautet:

Welche Systeme neigen eher zu einer cyclischen und welche eher zu einer polyedrischen Delokalisation?

7.4. Topologische Delokalisationsindices (TDI) für $R \in (0, \infty)$

Man kommt der Antwort auf die oben gestellte Frage näher, wenn man zur Beschreibung der Strukturen chemischer Systeme Konnektivitätsgraphen vom Typ derer, die auf Seite 56 definiert wurden, heranzieht.

Es wurde bereits gezeigt, daß bei kleiner werdenden R -Werten eine gegebene Struktur gestört wird, bzw. indem man sie schrittweise durch ihr Komplement in Bezug auf K_n auslöscht. Dabei gewinnt das System Entropie und verliert im allgemeinen Energie. Die Differenz:

$$TDI(\infty) - TDI(R)$$

⁺⁾ Siehe aber Ref. 56

kann als Maß für den Verlust an topologisch bedingter Stabilität eines Systems angesehen werden, wenn dieses System aus der Struktur, die dem dynamischen Teilgraphen $G_1 = G_1^*(\infty)$ entspricht, in die Struktur des Konnektivitätsgraphen $G_1(R)$ übergeht.

Es wird zwischen folgenden Fällen unterschieden:

- 1- Die Differenz ist klein; das bedeutet, daß das System bei der Störung Entropie gewinnt, ohne dabei viel Energie zu verlieren.
- 2- Die Differenz ist positiv und groß; d.h. das System gewinnt Entropie, verliert dabei aber viel Energie.
- 3- Die Differenz ist negativ; d.h. der Entropiegewinn ist sogar von einem Energiegewinn begleitet.

Da im Konnektivitätsgraphen einer Verbindung die beweglichen Bindungsrelationen abgebildet sind, also die Bindungen, die an der Delokalisation beteiligt sind, kann mit Hilfe der obigen Fallunterscheidung auf die Art der topologisch günstigen Bindungsdelokalisation in einem System geschlossen werden.

Um die Delokalisationsart (cyclische oder polyedrische) die bei Systemen bestimmter Zentren- und Elektronenbesetzungszahl bevorzugt wird zu bestimmen, wurden exemplarische Vertreter verschiedener Systeme gegenübergestellt (siehe Tab. 7).

Für die gestörten Strukturen wurde jeweils der TDI bei $R=3$ genommen, weil dieser Bereich aus folgenden Gründen signifikant ist:

- Im Intervall $R \in [2,5; 3,5]$ liegen die Erwartungswerte der Dichtefunktionen $f(R)$ (siehe deren Definition und Bedeutung in Abschnitt 9.3.).
- In der Umgebung von $R=3$ gibt es für die hier betrachteten Systeme noch keine Kreuzungen der $\epsilon(R)$ -Kurven (siehe Abb. 28, 30 und 37); der Kreuzungsbereich fängt aber bei etwas kleineren R -Werten an.

TDI		
$R \rightarrow \infty$	0.333	0.333
$R = 3$	0.321	0.292

TDI		
$R \rightarrow \infty$	0.207	0.437
$R = 3$	0.200	0.487

TDI		
$R \rightarrow \infty$	0.141	0.321
$R = 3$	0.164	0.280

TDI		
$R \rightarrow \infty$	-0.153	0.094
$R = 3$	-0.134	0.081

Tab. 7: TDI von "ungestörten" ($R \rightarrow \infty$) und "gestörten" ($R=3$) Strukturen

In den beiden oberen Kästen der Tab. 7 sind das aromatische $(4n+2)$ -Annulen Benzol und das antiaromatische $4n$ -Annulen Cyclooctatetraen (COT) sowie deren polyedrische Valenzisomeren Prisman bzw. Cunean dargestellt. Sowohl beim Benzol als auch beim COT nehmen die TDI leicht ab wenn die Struktur gestört wird. Bei gleicher Störung nimmt aber der TDI des Prismans etwa 4 mal mehr ab als der des Benzols, während der TDI des Cuneans zunimmt.

Der TDI des aromatischen Tropylium-Ions nimmt bei der Störung zu und der des valenzisomeren, Käfig-artigen Quadricyclil-Ions ab. Das antiaromatische Cyclopentadienyl-Kation hat auf dem ganzen Bereich R (0,) negative TDI, während das pyramidale $(CH)_5^+$ -Kation positive TDI hat, die nur ganz leicht (ähnlich wie beim Benzol) abnehmen.

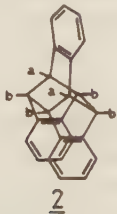
Aus diesem Verhalten ist folgender Schluß zulässig: In neutralen $(\text{CH})_6^-$ und in monokationischen $(\text{CH})_7^+$ -Systemen ist die cyclische Delokalisation bevorzugt, in neutralen $(\text{CH})_8^-$ und in monokationischen $(\text{CH})_5^+$ -Systemen die polyedrische.⁺⁾

Das entspricht in der herkömmlichen Ausdrucksweise dem aromatischen Charakter der neutralen C_6^- und der monokationischen C_7^- -Ringe, bzw. dem antiaromatischen Charakter der neutralen C_8^- und der monokationischen C_5^- -Ringe.

Allgemein zusammenfassend kann man sagen, daß:

- chemische Systeme, bei denen die Kreisstruktur für fallende R-Werte nur schwach fallende oder steigende TDI hat, polyedrische Strukturen hingegen stark fallende TDI besitzen, zu einer cyclischen Delokalisation neigen (aromatische Systeme);
- chemische Systeme, bei denen polyedrische Strukturen für fallende R-Werte steigende TDI haben, die Kreisstruktur jedoch fallende, zu einer polyedrischen Delokalisation neigen (es handelt sich hier meistens um Systeme, die in herkömmlichem Sinn als antiaromatisch gelten).

Das im Rahmen der experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit synthetisierte und in seinem thermischen und photochemischen Verhalten beschriebene 2,3;6,7;10,11-Tribenzotetracyclo[6,4.0.0^{4,12}.0^{5,9}]dodeca-2,6,10-trien 2 kann als Molekül angesehen werden, in dem die Bindungsdelokalisation teilweise, nämlich über die 12 Zentren, die den Käfig bilden, polyedrisch realisiert ist. Sowohl die höhere Stabilität von 2 gegenüber 3 als auch die extreme In-



⁺⁾ Zu den gleichen Aussagen betreffend die bevorzugte Delokalisationsart in $(\text{CH})_n^+$ Carbokationen sind erst vor kurzem (1980) auf anderem Wege auch Balaban und Rouvray⁵⁶⁾ gelangt.

Stabilität des zu 3 (siehe Kap. 2) analogen [12]Annulens³²⁾ sind im Sinne der obigen Ausführungen durch die bevorzugte Neigung von 12-Zentrensystemen (als $4n$ -Systeme, $n=1,2,\dots$) zur polyedrischen Delokalisation zu erklären.⁺⁾

Nicht nur die hohe thermische Stabilität von 2 (siehe Seite 37) sondern auch sein Absorptionsverhalten im UV (siehe Abb. 8) unterstützen die These, wonach im Käfig eine strukturstabilisierende Bindungsdelokalisation stattfindet. Die im Vergleich zum Benzol¹¹²⁾ um etwa 20 nm bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima von 2 wäre in klassischem Sinne aufgrund der nicht vorhandenen Konjugationsmöglichkeit zwischen den Benzolringen nicht zu erwarten. Auch die transannulare Wechselwirkung der beiden unteren, in den mechanischen Modellen fast parallel stehenden Benzolringe, allein, kann nicht für diese starke Verschiebung verantwortlich gemacht werden, denn das UV Spektrum von 2 unterscheidet sich wesentlich von dem des Paracyclophans¹¹³⁾.

Der ¹H-NMR spektroskopische Befund, daß die Kopplungskonstanten eines Protons aus der Position a (siehe Strukturformel von 2 auf Seite 101) mit allen 4 Protonen aus den b Positionen gleich sind (siehe Abb. 7) wurde von Staab und Mitarbeitern⁴⁻⁵⁾ aufgrund analoger Literaturbeispiele¹¹⁴⁾ als Gegebenheit akzeptiert. Dabei ist ein Proton aus a mit zwei Protonen aus b über 3 und mit zwei anderen über 4 Bindungen gekoppelt. Unter Annahme der Bindungsdelokalisation im Käfig läßt sich auch die Gleichheit der o.g. Kopplungskonstanten modelltheoretisch begründen.

^{+) (CH)_n-Systeme mit "polyedrischer Delokalisation" kann man als geometrisch realisierte Strukturen mit stark zusammenhängenden dynamischen Teilgraphen verstehen. Ein dynamischer Teilgraph eines (CH)_n-Systems ist umso stärker zusammenhängend, je größer die Anzahl der Hamilton-Kreise^{Δ)} auf ihm ist. (Siehe auch Fußnote von Seite 94)}

8. Topologische Verwandtschaften und Umlagerungen in $(\text{CH})_7^+$ -Carbokationen

8.1. Bedeutung und Klassifizierung der Umlagerungen in Carbokationen

Die Betrachtung carbokationischer Systeme mit Hilfe des Modells des Konnektivitätsgraphen führt, wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, zu brauchbaren Aussagen betreffend die Art der bevorzugten Bindungsdelokalisation in solchen Systemen. Dies wirft die Frage auf, ob auch die topologischen Verwandtschaftsgrade (siehe Seiten 66-67) so wie sie aus den Rechnungen nach diesem Modell resultieren, für Carbokationen von Relevanz sind. Eine positive Antwort auf diese Frage wäre von besonderer Bedeutung, denn eine Reihe von Umlagerungen in Carbokationen verlaufen (wie weiter gezeigt wird) konzertiert, jedoch selten nach den Woodward-Hoffmann Regeln.

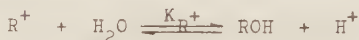
In den meisten Fällen wo es zu Umlagerungen in Carbokationen kommt, treten diese als Zwischenstufen in verschiedenen Reaktionen auf. Die Stabilität und die Umlagerungsfähigkeit des auftretenden Carbokations, aber auch seine chemische Umgebung (z.B. Lösungsmittel oder Gitter eines Zeolithen) und äußere Parameter (Druck, Temperatur) bestimmen den Weg, nach dem die Umlagerung verläuft oder nicht verläuft.

Neitzescu¹¹⁵⁾ hat die Carbokationen in 7 Klassen eingeteilt:

- a- Triarylcarbenium-Ionen (Ph_3C^+)
- b- Alkylcarbenium-Ionen (H_3C^+)
- c- Enylcarbenium-Ionen ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$)
- d- Dienylcarbenium-Ionen ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}_2$)
- e- Mono- und Diarylcarbenium-Ionen ($\text{Ph}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$)
- f- Nicht-klassische Carbonium-Ionen (siehe weiter)
- g- Durch aromatische Konjugation stabilisierte Carbenium-Ionen (siehe weiter).

Die Stabilität eines Carbokations wurde durch seinen pK_{R}^+ Wert

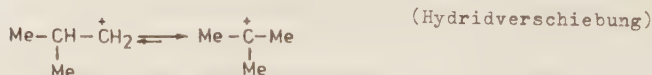
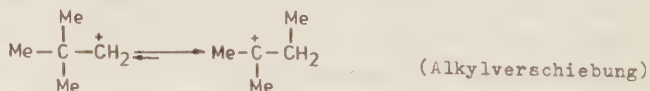
charakterisiert²³⁾, zu dessen Definition folgendes Gleichgewicht herangezogen wurde:



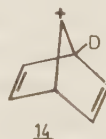
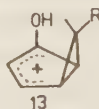
Die experimentell bestimmten pK_R^+ Werte^{23), +)} deuten darauf hin, daß die Carbokationen aus Klasse g die stabilsten sind.

Es ist anzunehmen, daß in Kürze zu den 7 Klassen von Carbokationen noch eine achte hinzukommt, die Klasse der Carbokationen mit polyedrischer Bindungsdelokalisation⁵⁶⁾. Diese könnten zwar der Klasse f zugeordnet werden, sollten aber nach dem heutigen Wissensstand in einer separaten Klasse stehen.

Die Umlagerungen in Carbokationen wurden in zwei große Klassen eingeteilt²³⁾: Umlagerungen mit Alkylverschiebung (z.B. Wagner-Meerwein Umlagerung, Demjanov-Umlagerung, Umlagerungen in Carbokationen aus Carbonylverbindungen, Pinakolische Umlagerung, Isomerisierung von Alkanen und Alkenen an sauren Katalysatoren) und Umlagerungen mit Hydrid-verschiebung (z.B. Isomerisierung von Alkanen an sauren Katalysatoren):



Wenn die sich umlagernden Kationen vom Typ $(\text{CH})_n^+$ (n ungerade) sind, so können die 1,2-Bindungsverschiebungen einen entarteten Charakter haben.



+) In Ref. 23 wird eine Übersicht der hierzu vorhandenen Literatur gegeben.

Derartige Umlagerungen sind z.B. für das Homocubyl-Kation 11 schon länger bekannt ¹¹⁶⁾. Es handelt sich hierbei um eine partielle Entartung, wobei 5 (CH)-Einheiten in dem oberen und 4 (CH)-Einheiten in dem unteren Ring permutieren. Plath und Dörring ⁶⁶⁾ haben ein graphentheoretisch-kombinatorisches Modell zur Beschreibung der Entartung in 11 (und analogen Systemen) entwickelt und Balaban ¹⁶⁾ hat aufgrund graphentheoretischer Überlegungen auch andere entartungsfähige Kationen aufgezählt.

Spätestens nach dem Erscheinen der Woodward-Hoffmann Regeln ¹⁾ hat auch die Vorstellung von konzertierten Gerüstumlagerungen unter Erhaltung der Orbitalsymmetrie in Carbokationen ihren festen Platz in der theoretischen organischen Chemie bekommen. ²⁾ Tatsächlich läßt das NMR Verhalten des 9-Methyl-9-Barbararyl-Kations 12⁺ auf eine entartete Cope-Umlagerung, die ähnlich wie im Semibullvalen stattfindet, schließen. In 13 dagegen findet eine Karussell-artige Umlagerung statt ¹¹⁸⁾ wobei der C₃-Ring über den gesamten Fünfering rotiert und in 14 schließlich, klettert das Deuterium auf dem ganzen Gerüst herum ^{119), ++)}

Bei dem Versuch, solche Umlagerungen mit den Orbitalsymmetrieregeln zu beschreiben, stößt man auf weit mehr Schwierigkeiten, als es bei neutralen Systemen der Fall ist. Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung der Woodward-Hoffmann Regeln (so weit sie für den betrachteten Prozeß überhaupt gültig sind) ist zu wissen, ob der Prozeß konzertiert verläuft oder nicht. Gerade dies aber ist bei den kurzlebigen Kationen besonders schwierig zu erfahren, weil dazu extreme Versuchsbedingungen nötig sind.

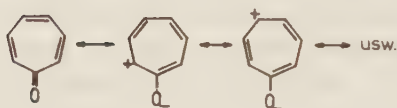
Zur Überprüfung der Anwendbarkeit und der Relevanz des Begriffs der topologischen Verwandtschaft auf Carbokationen wurden die (CH)₇⁺-Systeme, über die es hinreichend Literaturdaten gibt, aus-
gesucht.

^{+) Ref. 117)}

^{++) Siehe weitere Lit. zu entarteten Carbonium-Ionen in Ref. 132)}

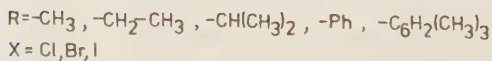
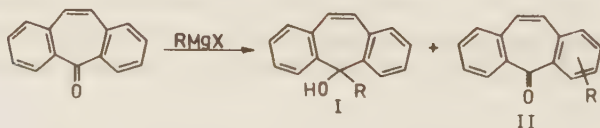
8.2. Stabile $(CH)_7^+$ -Carbokationen

Das von E. Hückel¹²⁰⁾ 1937 als aromatisch vorausgesagte Tropylium-Ion **1** wurde erst 1954 von Doering und Knox¹²¹⁾ experimentell nachgewiesen. Schon davor hatte man aber beim Tropon anhand des hohen Dipolmoments (4,3 D), der elektrophilen Substitutionsreaktion am Ring und der schwachen Neigung zu normalen Reaktionen der Carbonylgruppe¹²²⁾ auf die Beteiligung zweit-



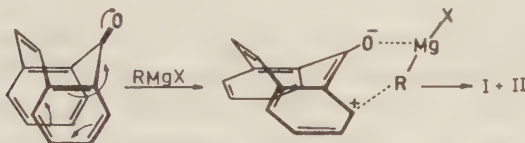
terionischer Grenzstrukturen bei der Strukturbeschreibung des cyclischen Ketons geschlossen.

Auch eigene unveröffentlichte Untersuchungen¹²³⁾ des Verhaltens von Dibenzo-[a,e]cycloheptatrienon (siehe Schema) bei der Behandlung mit Grignard-Verbindungen deuten auf eine Beteiligung des C_7 -Rings an der Gesamtkonjugation im Übergang der Reaktion hin.



Je nach Kohlenwasserstoffrest R und Halogen X erhält man neben dem normalen Produkt einer Grignard-Reduktion, dem Carbinol I,

auch unterschiedliche Mengen im Benzolring substituiertes Keton II. In Analogie zu bekannten¹²⁴⁻¹²⁵⁾ "unüblichen" 1,4- und 1,6-Additionen von Grignard-Verbindungen an konjugationsfähige Ketone, kann man hier folgenden Reaktionsverlauf annehmen:



Das Ausgangsketon nimmt hierbei eine zwitterionische Form an, die eine Beteiligung des C_7 -Rings an der Konjugation voraussetzt. Bei der Zersetzung des "Übergangskomplexes" mit Wasser aromatisiert der C_6 -Ring zurück (jedoch R-substituiert) und die Carbonylgruppe bildet sich ebenfalls zurück. Der normale 1,2-Additionsweg, der zum Carbinol führt, wurde nicht mehr skizziert.

Auch bei den zum Tropon isomeren Carbonylverbindungen C_7H_6O gibt es, wie weiter gezeigt wird, einen engen Zusammenhang zwischen ihrem Verhalten und dem der entsprechenden Carbokationen $(CH)_7^+$.

Das Tropylium-Ion 1 wurde in Form seines Bromsalzes $(CH)_7^+ Br^-$ (Schmp. $203^\circ C$, wasserlöslich) zum ersten mal durch HBr-Eliminierung aus Tropiliden-dibromid erhalten¹²¹⁾, kann aber wegen seiner hohen Stabilität auch direkt aus Cycloheptatrien in einer Lösung mit Ph_3C^+ -Kationen erzeugt werden¹²⁶⁾:



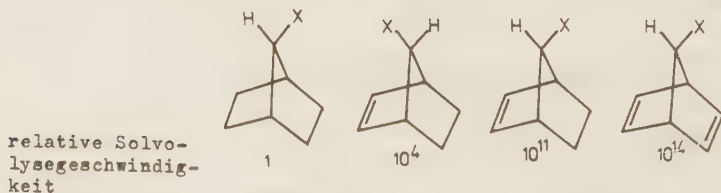
Das NMR Spektrum von 1 zeigt, daß die diamagnetische Abschirmung der Ringprotonen zwar vorhanden, aber kleiner als im Benzol¹²⁷⁾ ist, was man durch die geringere Elektronendichte pro

C-Atom erklären kann. In Lösung haben Salze von 1 mit verschiedenen Gegenionen X^- gleiche NMR Spektren¹²⁸⁾ wenn im gleichen Lösungsmittel gearbeitet wird. Die Ionen-Assoziation muß also bei den Salzen des Tropylium-Ions gering sein (zum Unterschied von anderen organischen Ionen, z.B. COT-Dianion¹²⁸⁾).

Alle diese Daten, die die besondere Stabilität des Tropylium-Ions dokumentieren, werden noch durch folgende Befunde¹²⁹⁾ ergänzt: In den Massenspektren von Cycloheptatrien, Toluol und Norbornadien ist bei $m/e=91$ ein Peak zu beobachten, das dem Tropylium-Ion zugeordnet wurde. Selbst wenn die Vorgänger der $(CH)_7^+$ -Carbokationen also nicht den C_7 -Ring enthalten, lagern sich die primär gebildeten Benzyl- bzw. Norbornadienyl-Kationen in den Bedingungen des Massenspektrometers innerhalb von 10^{-5} Sekunden in 1 um¹²⁹⁾.

Die zu 1 valenzisomeren $(CH)_7^+$ -Kationen 2 - 9 (siehe Abb. 37, Ausnahme: 7) konnten nur in Supersäuren bei -50° bis $-140^\circ C$ "am Leben gehalten" und NMR spektroskopisch untersucht werden¹³⁰⁻¹³¹⁾. Bei Zimmertemperatur lagern sie sich meistens in 1 um.

Das bisher am besten untersuchte unter ihnen, das Norbornadienyl-Ion 4, wird meistens als Paradebeispiel für Ionen mit nicht-klassischer Struktur herangezogen. Das Solvolysverhalten folgender Verbindungen spricht tatsächlich für solche Strukturen²³⁾:



(Das sich beim Entfernen der leaving-group X bildende kationische Zentrum kann besser "assistiert" werden, wenn die Dop-

pelbindung in anti-Stellung zu X steht)

Auch NMR Spektren von Winstein und Mitarbeitern¹¹⁹⁾ zeigen, daß das Norbornadienyl-Kation 4 eine der beiden unsymmetrischen Strukturen 4a oder 4b annimmt,

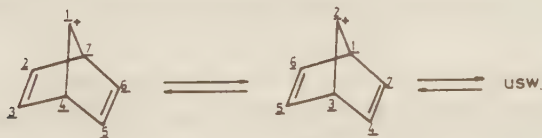


die sich gegenseitig durch "bridge flipping" ineinander umlagern. Das symmetrische 4c wird hierbei als Übergangszustand angenommen¹¹⁹⁾.

Die Beweglichkeit des Norbornadienyl-Kations ist aber weitaus größer. NMR Untersuchungen an mono- und polydeutiertem 4 führten zu der Erkenntnis¹¹⁹⁾, daß es durch Überlappung eines "five-carbon scrambling process":



mit einem "seven-carbon scrambling process":



letztlich zu einer vollständigen Entartung kommt¹¹⁹⁾. Bei 47°C lagert sich 4 in das Tropylium-Ion 1 um¹¹⁹⁾.

Da die exhaustive Betrachtung der Literaturdaten zu $(\text{CH})_7^+$ -Kationen zu umfangreich wäre, wird auf die anderen Kationen und die Literatur dazu bei der Diskussion der Ergebnisse in Abschnitt 8.4. eingegangen.

8.3. Topologische Verwandtschaften und topologische Delokalisationsindices TDI für valenzisomere $(\text{CH})_7^+$ -Carbokationen

Die Carbokationen 1 - 9 (siehe Abb. 37) wurden durch ihre entsprechenden dynamischen Teilgraphen G_i (isomorph zu den $\bar{6}$ -Gerüsten) und den dazugehörigen Konnektivitätsgraphen J_i^* dargestellt.⁺⁾

Für die Konnektivitätsgraphen wurden die Eigenwertspektren zwischen $R=15$ und $R=0$ (Schrittweite 0,2) berechnet. Jedem dieser R -Werte entsprechend wurden die "Spektrendifferenzen $G_i^*(R) - G_j^*(\infty)$ ", d.h. die Werte der auf Seite 64 definierten $\epsilon_{i,j}(R)$ -Funktionen, bestimmt.

Die auf diese Weise erhaltenen topologischen Verwandtschaftsgrade (siehe Definition auf Seite 66-67) sind in Abb. 37, im Graphen der topologischen Verwandtschaften zusammengefaßt.

Zur energetischen Charakterisierung der Carbokationen wurden die topologischen Delokalisationsindices TDI (siehe Definition auf Seite 92) bestimmt. Entsprechend der Elektronenbesetzungszahl 6 in $(\text{CH})_7^+$ -Carbokationen, wurde der Wichtungsfaktor w_j gleich 2 für die ersten drei und gleich 0 für die übrigen Eigenwerte genommen.

In der Tabelle 8 sind die TDI der Konnektivitätsgraphen der Ionen 1 - 9 bei verschiedenen Werten des Parameters R aufgelistet.

Die Interpretation der Ergebnisse aus Abb. 37 und Tab. 8 wird im folgenden Abschnitt vorgenommen.

⁺⁾ Obwohl es sich bei 2 nicht um ein $(\text{CH})_7^+$ -System handelt, wurde es in die Analyse mit einbezogen, weil die Umlagerung 2 $\rightarrow$ 1 experimentell bekannt ist und theoretisch bereits untersucht wurde¹³³⁾.

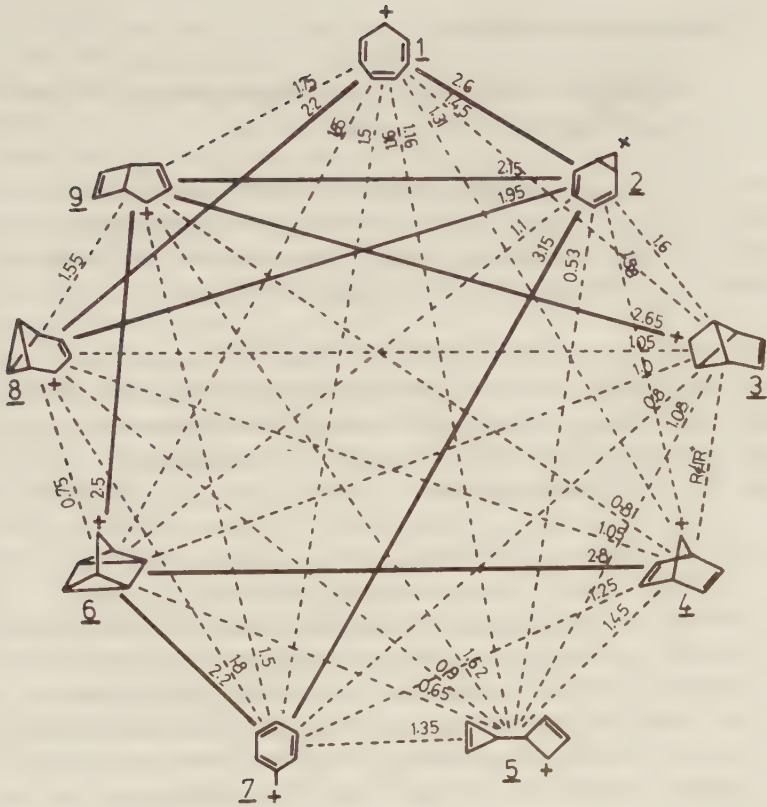


Abb. 37: Graph der topologischen Verwandtschaften in $(\text{CH})_7^+$ -Carbokationen

	<u>1</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>9</u>	<u>5</u>	<u>2</u>	<u>6</u>	<u>8</u>	<u>7</u>
TDI($R=\infty$)	0.141	0.122	0.098	0.129	0.099	0.237	0.321	0.321	0.103
TDI($R=5$)	0.149	0.121	0.101	0.133	0.096	0.238	0.311	0.318	0.108
TDI($R=3.5$)	0.159	0.120	0.103	0.137	0.092	0.237	0.292	0.314	0.114
TDI($R=2$)	0.170	0.110	0.102	0.136	0.076	0.223	0.240	0.285	0.121
TDI($R=1$)	0.145	0.083	0.083	0.111	0.051	0.172	0.165	0.213	0.104

Tab. 8: TDI der Konnektivitätsgraphen von 1 - 9 bei unterschiedlichen Werten des Parameters R

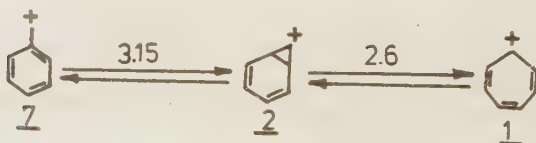
8.4. Diskussion der Ergebnisse

8.4.1. Topologische Verwandtschaften und konzertierte Übergänge in $(\text{CH})_7^+$ -Carbokationen

Der topologische Verwandtschaftsgrad zweier Strukturen ist in Abb. 37 durch die Zahl auf der entsprechenden Verbindungskante charakterisiert. Zur leichteren Übersicht wurden die näher verwandten Strukturen mit fetten Linien verbunden.

Dem Prinzip der minimalen Strukturveränderung folgend, müßte ein konzertierter Übergang zwischen zwei Strukturen umso leichter stattfinden, je größer ihr topologischer Verwandtschaftsgrad ist (siehe auch Seite 66-67). Unter diesem Aspekt liefert die Abb. 37 folgende Aussagen:

- 1- Das Cyclopropenyl-cyclobutenium-Ion 5 hat keine "näheren Verwandten", sollte also nur schwer konzertiert in eine der hier untersuchten Strukturen übergehen. Es sollte daher bevorzugt konzertierte, entartete Umlagerungen (Automerisierungen) geben, bei denen die dynamischen Teilgraphen des Edukts und des Produkts isomorph sind. Chemisch bedeutet das eine Erhaltung der Gesamtstruktur, aber eine Vermischung der C-Atome. Balaban¹⁶⁾ hat für 5 auch schon die Automerisierungsmöglichkeit vorausgesagt, aber experimentell konnte das sehr instabile Ion 5 (siehe weiter) noch nicht nachgewiesen werden.
- 2- Die Umlagerung des Benzyl-Kations 7 in das Tropylium-Ion 1 kann leicht, aber nicht-konzertiert, über das Norcaradienyl-Kation 2 ablaufen:

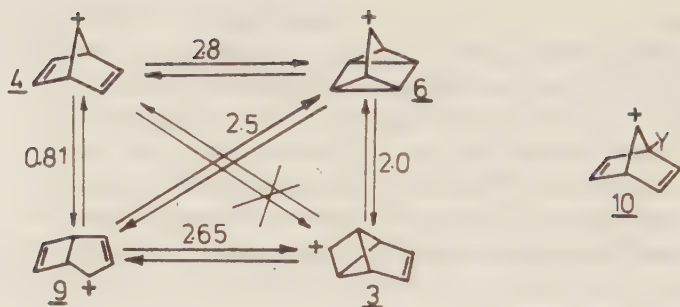


Der bereits auf Seite 108 erwähnte experimentelle Befund, daß im Massenspektrum von Toluol ein Peak bei $m/e=91$ auftritt^{129,134}, der dem Tropylium-Ion zugeordnet wurde¹³⁵, stimmt mit der o.g. Modellaussage gut überein. Experimentell wurde dieser Peak auch im Massenspektrum des Norbornadiens gefunden^{129,134-135}. Die Verwandtschaftsverhältnisse aus Abb. 37 lassen für das Norbornadienyl-Ion 4 zwei Wege (Vierstufenprozesse) zur Umlagerung in 1 wahrscheinlich erscheinen. Beide Wege beinhalten das Ion 2 als direkte Vorstufe von 1.

Die Umlagerung des Benzyl-Kations 7 in das Tropylium Ion 1 wurde auch durch MINDO/3 Rechnungen von Dewar et al.¹³³ untersucht und ebenfalls als Zweistufenprozeß mit 2 als Zwischenstufe vorausgesagt. Nach Dewars Berechnungen¹³³ sollte die Exothermizität des Prozesses $\underline{7} \rightarrow \underline{1}$ -24.8 kcal/mol betragen.

Das Modell des Konnektivitätsgraphen erlaubt eine Abschätzung von Reaktionsenthalpien solcher Umlagerungen, wenn man vorher die Einheiten der TDI mit experimentell bekannten Größen "eicht". So ergibt die Eichung mit der experimentellen Mesomerieenergie³⁹ des Benzols, 35.9 kcal/mol (das wäre $\text{TDI}(\text{C}_6) - \text{TDI}(\text{P}_6)$), einen numerischen Wert von 0.212 kcal/mol pro 0.001 TDI-Einheiten. Daraus läßt sich für den Prozeß $\underline{7} \rightarrow \underline{1}$ $\Delta H = -0.212 \cdot (\text{TDI}(\underline{1}) - \text{TDI}(\underline{7})) = -8.06$ kcal/mol abschätzen. Experimentaldaten führen zu einem Wert von $\Delta H = -7$ kcal/mol¹³⁶.

- 3- Die Kationen 4 (Norbornadienyl), 6 (Quadricyclil), 9 (Bicyclo[3.2.0]heptadienyl) und 3 (Tricyclo[3.2.0.0]heptenyl) weisen enge topologische Verwandtschaften auf. Folgende (fett markierte) Umlagerungen sollten daher leicht und konzertiert stattfinden:



Die Bevorzugung dieser Gerüstumlagerungen ist sowohl für die $(\text{CH})_7^+$ -Kationen selbst, als auch für die entsprechenden Ketone (Norbornadienon, etc.) experimentell bekannt^{119,129-131}. Einigermaßen stabil sollten unter diesen vier Ionen nur 4 und 9 sein (siehe Begründung im nächsten Abschnitt). Bei der Erzeugung der Kationen 4, 6 und 9 aus den entsprechenden Alkoholen konnten zwischen -150° und -50°C tatsächlich nur 4 und 9 NMR spektroskopisch identifiziert werden^{119,130}).

Wie bereits erwähnt (siehe Seite 109) konnte in 10 ($\text{Y}=\text{D}$) eine vollständige Entartung festgestellt werden¹¹⁹. Der hierzu vorgeschlagene Mechanismus¹¹⁹ ist ein nicht-konzertierter, über 9 verlaufender Prozeß.

Aufgrund des obigen, aus dem Graphen der topologischen Verwandtschaften herausisolierten Schemas muß hinzugefügt werden, daß in dieser nicht-konzertierten Weise auch 6, 9 und 3 fluktuieren müßten (für 9 wurde schon die Fluktuationsmöglichkeit vorausgesagt¹⁶) und daß der Übergang 4 → 9 sehr unwahrscheinlich konzertiert abläuft (siehe Abb. 37 und obiges Schema). Die Zwischenstufe der Umlagerung 4 → 9 kann eine Struktur sein, deren Konnektivitätsgraph das Grundgerüst des Quadricyclil-Kations 6 hat.

Da die "long life" Bedingungen der hier diskutierten Ionen so extrem sind (Temperaturen um -150°C), werden bei Gerüst-

umlagerungen oberhalb -50°C und erst recht bei positiven Temperaturen die Zwischenstufen nicht-konzertierter Reaktionen durch die dann konkurrierenden konzertierten Prozesse verwischt.

4- Die Umlagerungen des instabilen Gerüsts 8, die zu den Gerüsten aus 4 und 9 führen^{130-131,137}, sollten nicht konzertiert, mit 1 als erster Zwischenstufe ablaufen (siehe Abb. 37). Hierzu gibt es noch keine detaillierte Experimentaldaten¹³⁰.

5- Das Quadricyclil-Kation konnte in Lösung noch nie nachgewiesen werden, weil es sich sofort in die (nach Abb. 37 topologisch verwandten) Ionen 4 und 9 umlagert¹¹⁹. Auch das Quadricyclanon zeigt entsprechende Gerüstumlagerungen^{131,137}. Die von Prinzbach und Mitarbeitern¹³¹ beobachtete Umlagerung des Quadricyclanons in das valenzisomere Keton mit dem Gerüst 8 könnte über 9 und 2 in einem Dreistufenprozeß stattfinden.

8.4.2. Topologische Delokalisationsindices TDI und relative Stabilitäten der $(\text{CH})_7^+$ -Carbokationen

In der Tabelle 8 wurden die neun untersuchten Kationen in drei Klassen eingeteilt: Die Kationen 1, 3, 4, 9 und 5 enthalten keine C_3 -Ringe, die über mindestens zwei (CH) -Einheiten mit dem Rest verbunden sind; 2, 6 und 8 enthalten solche Ringe; 7 steht am Rand der Tabelle, weil es kein $(\text{CH})_7^+$ -System ist.

Unter allen Kationen aus der ersten Klasse hat das Tropylium-Ion 1 bei $R=\infty$ den höchsten TDI. Dies entspricht in der HMO-

Auffassung der höchsten Delokalisationsenergie und damit der größten Stabilität.

Um zu erfahren, welche Art von Delokalisation (cyclische oder polyedrische) in $(CH)_7^+$ -Systemen bevorzugt ist, müssen die TDI der entsprechenden Konnektivitätsgraphen bei kleiner werdenden R-Werten untereinander verglichen werden. Hier zeigt sich, daß der TDI des Tropylium-Ions bis zum Parameterwert $R=2$, wo sogar schon die "leichten" Übergänge abgeschlossen sind (siehe Abb. 37 und Tab. 8), ständig zunimmt. Das bedeutet, daß die Kreisstruktur, die elektronisch durch sp^2 -hybridisierte C-Atome realisiert werden kann, bei einer Anzahl von 7 Zentren und einer "Besetzung mit 6 Elektronen" eine besonders günstige topologische Situation darstellt: Bei der Störung im Sinne ihrer Negierung durch ihr Komplement gewinnt sie gleichzeitig an Delokalisationsenergie (TDI steigt) und an "molekülinnerer Entropie" (Annäherung an K_7).

Das ist nicht etwa eine Eigenschaft aller "Elektronenbesetzungsmöglichkeiten" am C_7 -Ring: Das hypothetische antiaromatische Cycloheptatrienyl-Anion verhält sich genau umgekehrt (siehe auch Beispiele aus Tab. 7 von Seite 100).

In der Reihenfolge der Stabilitäten sollten nach 1 die Kationen 4 und 2 folgen (siehe Tab. 8). Das sind tatsächlich die Kationen, die neben 1 am besten beobachtet werden konnten^{119,130}. Die größere Anzahl der nahen topologischen Verwandten von 2 im Vergleich zu 4 (siehe Abb. 37) könnte dafür verantwortlich sein, daß das Norbornadienyl-Kation scheinbar stabiler ist.

Die Kationen 3 und 5 sollten sehr instabil sein. Ihr Nachweis und die Beobachtung ihrer Eigenschaften erfordert wahrscheinlich sehr tiefe Temperaturen und ist bisher nicht gelungen.

Das Norcaradienyl-Kation 2 hat zwar unter den Kationen der zweiten Klasse den kleinsten TDI, "stabilisiert" sich aber anfänglich mit kleiner werdenden R-Werten (siehe Tab. 8).

Obwohl 6 und 8 für $R \rightarrow \infty$ gleiche TDI haben, sollte 8 etwas stabiler als das Quadricyclil-Kation sein, denn sein TDI (Tab.8) fällt langsamer. Experimentelle Beobachtungen^{119,130,138} stimmen mit dieser Aussage überein.

In allen diesen Betrachtungen zur Stabilität und zu Umlagerungsmöglichkeiten wurden Fragen betreffend den Einfluß von Substituenten am Gerüst, Polarität und chemische Beschaffenheit des Reaktionsmediums sowie sterische Verhältnisse, nicht gestellt. Ebenfalls wurde bei den Umlagerungen nicht nach der Art der zur Reaktion nötigen Aktivierung (thermisch, photochemisch) gefragt. Daß zwischen experimentellem Datenmaterial und den Modellaussagen trotzdem eine so gute Übereinstimmung besteht, zeigt, welchen Rang die topologische Beschaffenheit eines Systems für die Bestimmung seines chemischen Verhaltens einnimmt.

9. Moleküle mit isospektralen Graphen

9.1. Begriffsbestimmung und Zielsetzung

Die Themen "Valenzisomerisierungen" und "isospektrale Graphen" haben scheinbar nicht viel gemeinsam. Deshalb ist es notwendig, die Betrachtungen betreffend Moleküle mit isospektralen Graphen an dieser Stelle zu begründen:

Isospektrale Graphen (siehe Definition weiter unten) sind nach dem Formalismus des Modells des Konnektivitätsgraphen die denkbar nächsten topologischen Verwandten, weil ihre Spektren bei $R \rightarrow \infty$ gleich sind. Moleküle mit isospektralen Graphen sollten also ständig ineinander überwechseln.

Das widerspricht der Realität. Im Formalismus des Modells bedeutet dies, daß der dynamische Teilgraph zwar als realisierbare, nicht aber als über ein längeres Zeitintervall reale Struktur des Systems angesehen werden darf.

Es wird vielmehr angenommen, daß die über ein Zeitintervall "gemittelte" Struktur eines Systems besser durch einen Konnektivitätsgraphen mit endlichem Parameterwert R beschrieben wird. Die Moleküle mit isospektralen Graphen stellen einen exemplarischen Fall dar, an dem die für reale Systeme signifikanten Bereiche des Parameters R abgeschätzt werden können.

In dem bereits erwähnten Grundsatzartikel von Günthard und Frimas⁷⁰⁾ (siehe Seite 57) aus dem Jahr 1956 wird die Vermutung ausgesprochen, "daß die Zuordnung eines Eigenwertspektrums zu einem Graphen unter trivialen Einschränkungen umkehrbar eindeutig ist". Bereits ein Jahr später fanden Collatz und Sinogovitz¹³⁹⁾ ein Graphenpaar von zwei nicht-isomorphen Graphen¹⁾ mit gleichen Spektren:

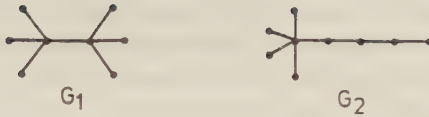


Abb. 38: Isospektrale Graphen

Isomorphe Graphen haben immer gleiche Eigenwertspektren, aber Graphen mit gleichen Eigenwertspektren sind nicht immer isomorph. Zwei Graphen mit gleichen Eigenwertspektren heißen isospektral. Die nicht-isomorphen, isospektralen Graphen (z.B. G_1 und G_2 aus Abb. 38) sind für die Chemie von besonderem Interesse.

Balaban und Harary⁷⁴⁾ wiesen darauf hin, daß isospektrale, nicht-isomorphe Graphen, z.B. G_3 und G_4 (Abb. 39) verschiedene Adjazenzmatrizen $\underline{A}$, aber gleiche charakteristische Polynome haben:

$$\underline{A}_3 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$


$$\underline{A}_4 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$


$$P(G_3) = P(G_4) = x^6 - 7x^4 - 4x^3 - 7x^2 + 4x - 1$$

Abb. 39: Isospektrale Graphen G_3 und G_4 und zugehörige Adjazenzmatrizen; charakteristisches Polynom

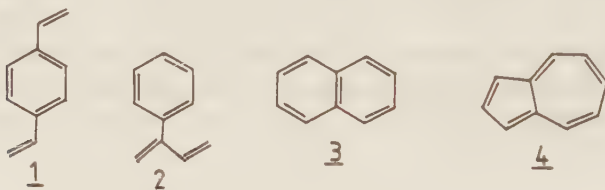
Ebenfalls zeigten sie⁷⁴⁾, daß es auch isospektrale, nicht isomorphe Graphentripel gibt:



Abb. 40: Isospektrales Graphentripel

Am Beispiel der Moleküle mit isospektralen Graphen wurde eine Möglichkeit gesehen¹⁴⁰⁾, die Validität der HMO-Approximation, deren Aussagen äquivalent zu denen der Graphentheorie sind⁷⁰⁾, zu überprüfen. Man war ziemlich lange der Auffassung, daß "the fact, that two systems may have identical graph spectra, i.e., an identical set of eigenvalues... has been received more as an unfortunate feature, than as a welcome one."¹⁴¹⁾⁺⁾

Die Feststellung, daß es in den Photoelektronenspektren von Molekülen mit isospektralen Graphen (1 und 2) Unterschiede derselben Größenordnung gibt, wie in Molekülen, deren Graphen nicht isospektral sind (3 und 4), führte Heilbronner zu dem



Schluß, daß "the graph theoretical statement, that two molecules are isospectral, is of no relevance for their physical and chemical behaviour."¹⁴⁰⁾

In dieser zuletzt zitierten Arbeit wird nicht nur das Konzept, wonach Moleküle mit isospektralen Graphen ihre Isospektrali-tät in meßbaren Eigenschaften dokumentiert haben sollten¹⁴⁰⁾ ernsthaft in Frage gestellt, sondern auch die Anwendbarkeit bestimmter graphentheoretischer Methoden in der Chemie.

Auf der Basis des Modells des Konnektivitätsgraphen (siehe Kap. 4) soll im Folgenden untersucht werden, wie sich die Spektren isospektraler Graphen verhalten, wenn das Kantengewicht ihrer eigenen Kanten konstant auf 1 gehalten, gleichzeitig aber das Kantengewicht g ihres Komplementärgraphen auf dem Intervall $(0,1]$ variiert wird.

^{+) Weitere Literatur zum Thema "Isospektrale Graphen": Ref.141-148)}

Die Verwendbarkeit des Modells zur Erhaltung qualitativer Aussagen über Eigenschaften von Molekülen mit isospektralen Graphen soll anhand literaturbekannter Beispiele untersucht werden.

Nicht zuletzt sollen (wie bereits einleitend zu diesem Kapitel bemerkt wurde) die zur Strukturbeschreibung realer Moleküle signifikanten Bereiche des Parameters R abgeschätzt werden.

9.2. Aufhebung der Isospektralität

Heilbronners Feststellung¹⁴⁰⁾, daß Moleküle mit isospektralen Graphen nicht durch die Eigenwerte charakterisiert werden können, die durch die HMO-Theorie und mit Adjazenzmatrizen berechnet werden, ist in den Begriffen des in Kap. 4 entwickelten Modells dadurch zu erklären, daß bei den genannten Berechnungen jeweils nur der Grenzfall des Konnektivitätsgraphen für $R \rightarrow \infty$ betrachtet wird.

Für jeden endlichen, von null verschiedenen Wert des Parameters R verlieren isospektrale Graphen ihre Isospektralität, wenn sie nach dem Modell des Konnektivitätsgraphen durch Konnektivitätsmatrizen $\underline{R}$ (siehe Seite 58) beschrieben werden.

In Abb. 41 sind die Spektren der Konnektivitätsgraphen G_1^* eines Paares isospektraler Graphen (G_3 und G_4) und eines Paares nicht-isospektraler Graphen (G_8 und G_9) gegenübergestellt. Ein Vergleich der Eigenwerte bei isospektralen (Abb. 41a) und

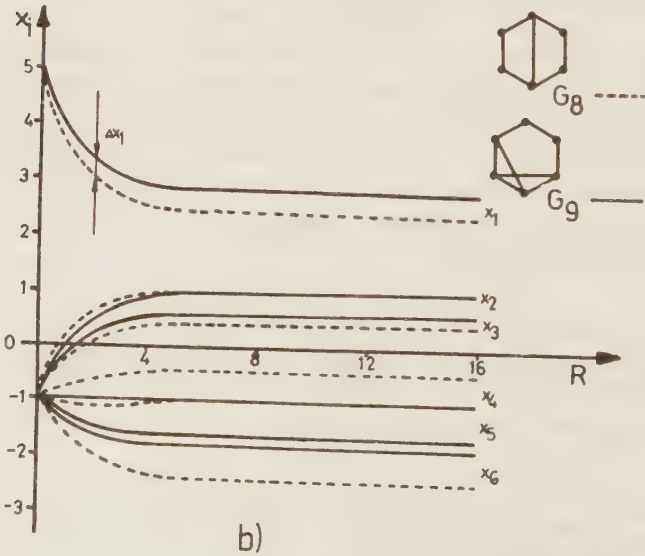
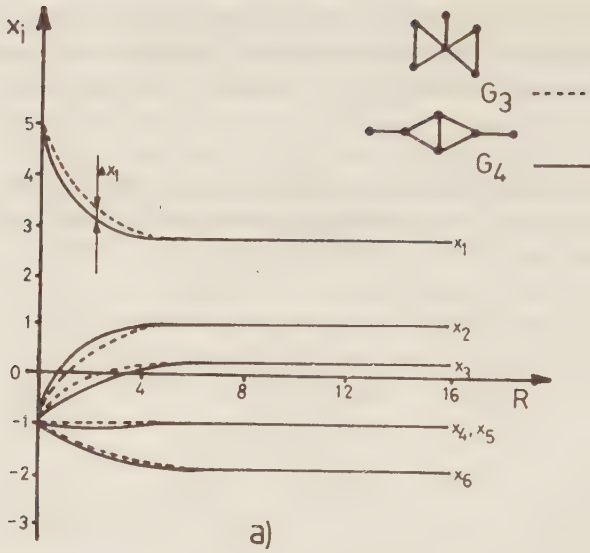


Abb. 41: Eigenwertspektren isospektraler (a) und nicht-isospektraler Graphen (b) in Abhängigkeit vom Parameter R

bei nicht-isospektralen Graphen (Abb. 41b) zeigt, daß für R-Werte zwischen 1 und 4 diese Unterschiede in der gleichen Größenordnung liegen können (in Abb. 41 wurde Δx_1 markiert). Falls dies die signifikanten R-Bereiche sind, sollten Moleküle mit isospektralen Graphen tatsächlich ähnlich große Eigenschaftsunterschiede aufweisen, wie nicht-isospektrale Moleküle.

In Abb. 42 wurden für das aus chemischen Gesichtspunkten interessante Graphenpaar G_{10} und G_{11} die Eigenwertspektren

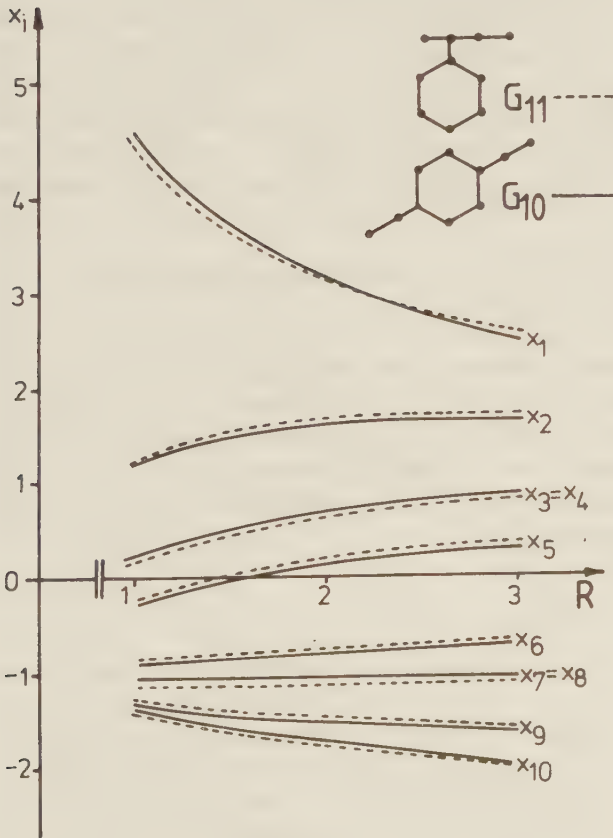


Abb. 42: Eigenwertspektren der isospektralen Graphen G_{10}^* und G_{11}^* zwischen $R=1$ und $R=3$

der entsprechenden Konnektivitätsgraphen G_{10}^* und G_{11}^* im Bereich von $R=1$ bis $R=3$ aufgetragen. Dabei zeigt sich, daß einige Eigenwertpaare, z.B. $x_1(G_{10}^*)$ und $x_1(G_{11}^*)$ sich kreuzen, andere nicht. Es ist auch bemerkenswert, daß bei einigen Eigenwertpaaren, z.B. $x_2(G_{10}^*)$ und $x_2(G_{11}^*)$ der Eigenwert von G_{11}^* über dem von G_{10}^* liegt, während es bei anderen umgekehrt der Fall ist. In Abb. 43 sind die Eigenwertdifferenzen von drei verschiedenen Eigenwertpaaren aus G_{10}^* und G_{11}^* aufgetragen.

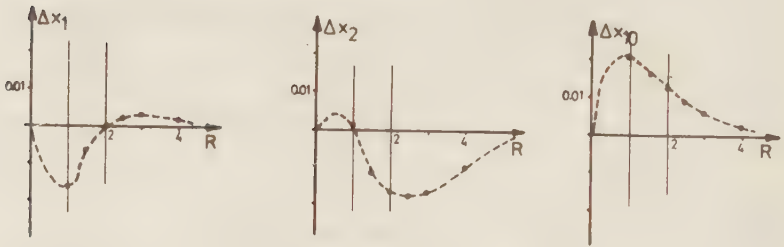


Abb. 43: Eigenwertdifferenzen verschiedener Eigenwertpaare $x_j(G_{10}^*)$ und $x_j(G_{11}^*)$

Die Kurven unterscheiden sich sowohl durch die Lage ihrer Maxima und Minima als auch durch die der Nullstellen. Da die Eigenwertdifferenzen keine gemeinsamen Nullstellen haben, sind die Eigenwertspektren von G_{10}^* und G_{11}^* für keinen endlichen R -Wert gleich, d.h. die Graphen sind für endliche R -Werte nicht isospektral.

9.3. Signifikante Bereiche des Parameters R

Wie bereits gezeigt (siehe Seite 60), können Konnektivitätsgraphen des Typs G_i^* als gestörte Strukturen G_i interpretiert werden. Dabei bezieht sich der Begriff Störung auf die Annahme der Existenz eines ungestörten Zustandes G_i (zeitlich aktualisierbare Eigenschaft⁶³⁾) der im vorliegenden Modell der Situation $R \rightarrow \infty$ und herkömmlich dem Zusammenhang in der Valenzstrichformel entspricht.

Es wird angenommen, daß jedem Satz von Eigenwerten zu einem gegebenen Parameterwert R ein potentiell möglicher, molekularer Zustand des chemischen Systems entspricht.

Sei Z die Gesamtheit aller möglichen molekularen Zustände zwischen den beiden Grenzsituationen $G_i^*(R \rightarrow \infty)$ und $K_n(R=0)$. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Zustand zwischen R und $R+dR$ molekular realisiert wird, ist dann:

$$\frac{dZ}{Z} = f(R) \cdot dR$$

wobei dZ die Anzahl der Zustände zwischen R und $R+dR$ ist und $f(R)$ eine Dichtefunktion (Wahrscheinlichkeitsdichte).

Für eine gegebene Dichtefunktion $f(R)$ einer Zufallsvariablen R läßt sich der Erwartungswert $E(R)$, das ist das durch die Wahrscheinlichkeiten gewichtete Mittel aller möglichen Werte der Zufallsvariablen¹⁴⁹⁻¹⁵⁰⁾, wie folgt berechnen:

$$E(R) = \int_{-\infty}^{+\infty} R \cdot f(R) \cdot dR$$

An die hierbei zu benutzende Dichtefunktion $f(R)$ werden folgende Forderungen gestellt:

- 1- Sie soll Störungen auf der Struktur des dynamischen Teilgraphen eines Moleküls beschreiben, d.h. sie soll aus Strukturunterschieden $E(R)$ (siehe Seite 64) aufgebaut sein;
- 2- sie soll die Grenzbedingungen $f(0)=f(\infty)=0$ erfüllen, d.h.

die Wahrscheinlichkeit der Zustände bei $R=0$ (vollständiger Graph K_n) und bei $R \rightarrow \infty$ (dynamischer Teilgraph) ist null;
 3- sie soll integrierbar und normiert sein, d.h.:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(R) \cdot dR = 1$$

Alle Funktionen der Form:

$$f(R) = R^k \cdot E(R) \quad \text{mit} \quad k \in [1, \infty)$$

erfüllen diese Bedingungen. Es wurde zunächst der einfache Fall für $k=1$ gewählt, d.h. die zu benutzende Dichtefunktion heißt:

$$f(R) = R \cdot E(R)$$

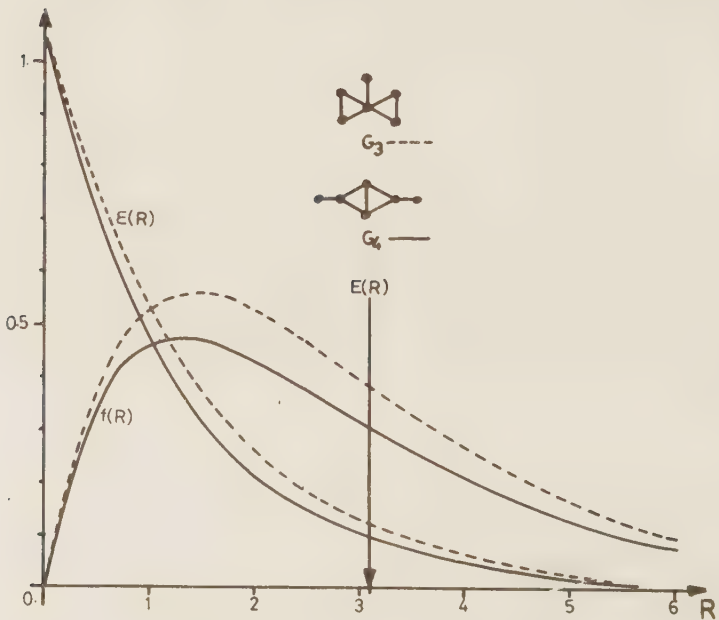


Abb. 44: "Strukturunterschiede" $E(R)$, Dichtefunktionen $f(R)$ und Erwartungswerte $E(R)$ für die isospektralen Graphen G_3^* und G_4^*

Für mehrere Beispiele isospektraler Graphen mit $n = 6, 7, 10$ und 14 Ecken wurden aus den Graphenspektren zwischen $R=15$ und $R=0$ die $f(R)$ -Funktionswerte bestimmt und durch numerische Integration die Erwartungswerte $E(R)$ ermittelt (siehe zwei Beispiele in Abb. 44). Es wurden bei allen betrachteten Beispielen $E(R)$ -Werte in der Umgebung von $R=3$ (3 ± 0.4) erhalten.

Vergleicht man die für $E(R)$ erhaltenen numerischen Werte (siehe z.B. Abb. 44) mit den topologischen Verwandtschaftsgraden (siehe Abb. 30 und Abb. 37), so läßt sich feststellen, daß die nahe verwandten Strukturen durch R -Werte charakterisiert sind, die durchaus schon im Bereich der Erwartungswerte liegen. Bei diesen Strukturen handelt es sich aber genau um jene, die schon unter normalen Laborbedingungen ineinander umlagerungsfähig sind. In der Denkweise des Modells bedeutet dies, daß die Störungen, die auf den dynamischen Teilgraphen der entsprechenden Strukturen erzeugt werden müssen, schon bei Zimmertemperatur und Normaldruck realisiert sein können. Wenn aber Störungen, wie sie etwa $R=2.5$ entsprechen (siehe topologisch nahe verwandte Strukturen in Abb. 30 und 37), unter normalen Laborbedingungen realisiert sein können, dann sollte dies erst recht für Störungen entsprechend etwa $R=3$ (Erwartungswerte) gelten.

Die Tatsache, daß die hier ermittelten Erwartungswerte $E(R)$ und die auf andere Weise erhaltenen topologischen Verwandtschaftsgrade so eng zusammenliegen, läßt die Vermutung zu, daß der um $E(R)$ herum liegende Bereich des Parameters R als signifikant für die realen Bindungsverhältnisse in delokalisierten Systemen unter normalen Laborbedingungen zu betrachten ist.

Es ist anzunehmen, daß sich die Erwartungswerte $E(R)$ nach kleineren Werten verschieben, wenn der Druck, dem das System ausgesetzt ist, erhöht wird. Dies kann durch die Veränderung der Randbedingung 2 von Seite 125 (uzw. indem man $f(0)=f(R)=0$ für $R=\text{endlich}$ fordert) ähnlich wie beim beschränkten atomaren Kepler-Problem¹⁵¹⁾ simuliert werden, ist jedoch nicht Teil dieser Arbeit.

Die Annahme, daß ein chemisches System durch einen Konnektivitätsgraphen bei $E(R)$ beschrieben werden kann, bedeutet nicht nur die Verletzung des Prinzips von der Vierbindigkeit des C-Atoms, sondern läßt auch Begriffe, wie Orbitalsymmetrie oder σ - und π -Bindungen bedeutungslos erscheinen. Das kommt daher, daß die Elemente eines chemischen Systems (Atome oder Atomgruppen) nicht so stark wie bisher in den Rahmen einer physikalischen Interpretation gezwängt werden.

Im hier beschriebenen Modell ist der Urbildbereich²⁶⁻²⁷⁾ (derjenige Teil des Originals, dessen Elemente und Relationen im Modell abgebildet wurden) die Valenzstrichformel eines Systems und damit nicht größer als es beim HMO-Modell der Fall ist. Die Striche der Valenzstrichformel werden hier in Butlerovs Sinn^{15c)} interpretiert, nämlich als "der chemische Zusammenhang, oder die Art und Weise der gegenseitigen Bindung der Atome...." und vorerst mit keinen quantenchemischen Attributen behaftet. Die Grundidee ist vielmehr, ein System durch eine empirisch gesicherte Struktur (Zusammenhang in der Valenzstrichformel) und deren gedanklich hinzugefügte Komplementärstruktur zu beschreiben.

Der Wert des Parameters R ist ein Maß für den Beitrag des Komplements bei der Strukturbeschreibung. Die direkte Korrelation des Parameters R mit einer experimentell meßbaren Größe wäre eine Forderung, die gewöhnlich an Modellgrößen gestellt wird. Bei den Valenzisomerisierungen bietet sich zwar an, den reziproken Wert von $R_{1,2}$ (siehe Abb. 28 von Seite 66), also des Parameterwertes, der den topologischen Verwandtschaftsgrad zwischen den Graphen G_1 und G_2 angibt, mit Aktivierungsenergiewerten der entsprechenden Übergänge zu korrelieren, dies läßt sich aber nicht verallgemeinern.

9.4. Aussagen über Eigenschaften von Molekülen mit isospektralen Graphen

Im Zusammenhang mit der Kritik Heilbronners¹⁴⁰⁾ am Konzept der Moleküle mit isospektralen Graphen (siehe Seite 120) ist es interessant, die qualitativen Aussagen, die sich aus den Rechenergebnissen des Modells des Konnektivitätsgraphen gewinnen lassen, mit den experimentell ermittelten Ionisierungsenergien der Moleküle 1 und 2 (siehe Seite 120) zu vergleichen.

In den Vorstellungen der quantenchemischen Modelle ist die Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) ein Maß für die niedrigste Frequenz, bei der das Molekül elektronisch angeregt wird, bei der also eine Absorptionsbande im UV-VIS Spektrum auftritt. Die erste Ionisierungsenergie entspricht in der Interpretation des HMO-Modells einer elektronischen Anregung aus dem HOMO auf das Niveau Null, was einem Radikalkation und einem isolierten Elektron mit der kinetischen Energie $E_{\text{kin}}=0$ gleichkäme⁷³⁾. Das "Niveau Null" tritt weder im Spektrum der Eigenwerte, noch in dem der erlaubten Molekülzustände als diskreter Zustand auf, es bedeutet gerade den Übergang aus dem Diskreten ins Kontinuum. Dennoch erhält Heilbronner aufgrund der obigen Annahme, die sich auch so formulieren läßt:

$$I_E = -\epsilon_b = -(\alpha + x_b \beta)$$

(I_E : Ionisierungspotential, ϵ_b : Energieeigenwert des HOMO, α, β : Coulomb- bzw. Resonanzintegral, x_b : Eigenwert der Adjazenzmatrix entsprechend dem HOMO), eine lineare Korrelation zwischen den Eigenwerten x_b der HOMO und den experimentell ermittelten Ionisierungsenergien. Für Benzol und kondensierte Aromaten ergibt sich die in Abb. 45b dargestellte Linearität, die folgende Rekursionsformel zuläßt⁷³⁾:

$$I_E^{\text{exp}} = 7,1 + 2,5x_b$$

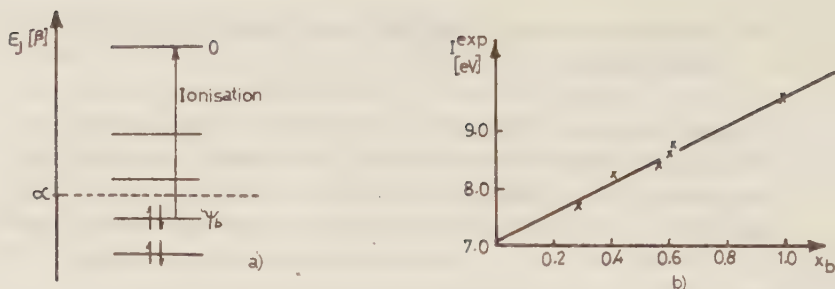


Abb. 45: Ionisation als Anregung auf das Niveau Null (a) und Linearität $I_E^{\text{exp}} = f(x_b)$ für Benzol und kondensierte Aromaten^{+) +)}

Wenn man die Eigenwertspektren der Graphen aus Abb. 42 im Sinne der HMO-Theorie zur Beschreibung von Ionisierungsenergien heranzieht, so ergibt sich die Situation aus Abb. 46: Im signifikanten Bereich des Parameters R (bei $R=3$) ist das "HOMO" des Konnektivitätsgraphen G_{10}^* (x_5 aus Abb. 42) höher als das des Konnektivitätsgraphen G_{11}^* . (In Abb. 46 sind die Eigenwerte in der Reihenfolge aufgetragen, wie es in quantenchemischen Arbeiten üblich ist und nicht wie in allen bisherigen Diagrammen.)

Unter Berücksichtigung der obigen Darlegungen führt die Abb. 46 zu der Aussage, daß die erste Ionisierungsenergie des p-Divinylbenzols 1 (Konnektivitätsgraph G_{10}^*) kleiner sein sollte als die des 2-Phenyl-butadiens 2 (Konnektivitätsgraph G_{11}^*).⁺⁺⁾

Die experimentell bestimmten Photoelektronenspektren der beiden Verbindungen bestätigen diese Aussage (siehe Abb. 47).

^{+) +)} Beide Zeichnungen wurden nach Literaturdaten⁷³⁾ gefertigt.
⁺⁺⁾ Die Berechnungen nach dem ab initio STO 3G Verfahren¹⁵³⁾ und nach dem SPINDO-Modell¹⁵⁴⁾ führen zu Ergebnissen, die mit den

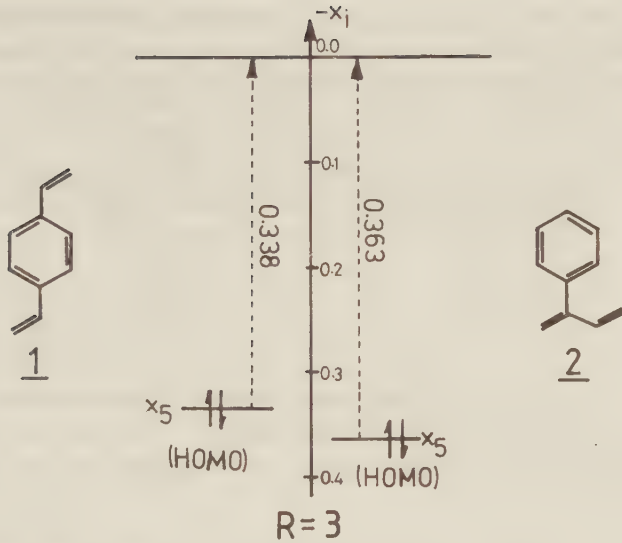


Abb. 46: Relative Positionen von $x_5(G_{10}^*)$ (entspricht dem HOMO in 1) und $x_5(G_{11}^*)$ (entspricht dem HOMO in 2) bei $R=3$

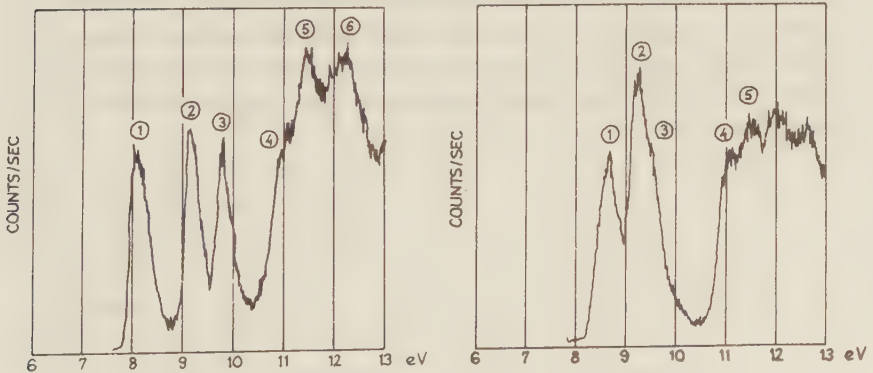
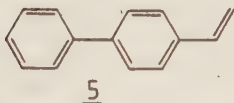


Abb. 47: Photoelektronenspektren von 1 (p-Divinylnbenzol) und von 2 (2-Phenyl-butadien); nach Ref. 140

experimentellen gut übereinstimmen¹⁴⁰⁾. Beide Modelle benötigen jedoch einen erheblich höheren Rechenaufwand als das hier beschriebene.

Für die beiden Moleküle 5 (4-Vinyl-biphenyl) und 6 (1,1-Diphenyl-ethylen), deren dynamische Teilgraphen ebenfalls isospektral sind, ergeben analoge Rechnungen, daß 5 das leichter io-



nisierbare sein sollte (das "HOMO" liegt in dem fraglichen Bereich - $R=3$ - für 6 um 0.056 niedriger als für 5). Ein experimenteller Befund hierzu konnte in der Literatur nicht gefunden werden.

Für eine direkte quantitative Korrelation der auf diese Weise berechneten Eigenwertunterschiede ("HOMO"-Unterschiede) mit Energieeinheiten, etwa ähnlich wie in Heibronners Rekursionsformel (siehe Seite 129), reichen die bisher betrachteten Beispiele noch nicht aus. Hierzu ist die Berechnung einer größeren Anzahl von Systemen, die Berücksichtigung der Zentrenzahl (bei steigender Zentrenzahl rücken die $E(R)$ -Werte leicht nach rechts) und die Art des bevorzugten Delokalisationstyps (cyclische oder polyedrische Delokalisation), mit großer Wahrscheinlichkeit der einzuschlagende Weg.

10. Zusammenfassung

Eine neue Synthese des 5,6(trans);11,12(trans);17,18(trans)-Tribenzo[a,e,i]cyclododecens (1) wurde ausgehend von o-Xylol durchgeführt. Der letzte der insgesamt 4 Reaktionsschritte, eine β -Eliminierung von Halogenwasserstoff, verläuft stereospezifisch und führt konkurrenzfrei zu 1.

Das all-trans Tribenzo[12]annulen 1 wurde erstmalig in sein Valenzisomere, das 2,3;6,7;10,11-Tribenzotetracyclo[6.4.0.0^{4,12}.0^{5,9}]dodeca-2,6,10-trien (2), überführt und anhand kinetischer Untersuchungen (NMR spektroskopisch und gaschromatographisch) gezeigt, daß es sich dabei mit großer Wahrscheinlichkeit um eine photochemische Isomerisierung (Inversion der geometrischen Konfiguration) einer Doppelbindung in 1, gefolgt von einer thermischen [$\pi^2_s + \pi^2_s + \pi^2_s$] Cycloaddition des nicht isolierbaren cis-trans-trans Tribenzo[12]annulens (3) zu 2 handelt.

Bei der Strukturaufklärung von 1 und 2 (UV, IR, ¹H-NMR, Hydrierungsversuche, thermisches und photochemisches Verhalten) wird auf neue, bisher in der Literatur nicht beschriebene Aspekte hingewiesen. Diese betreffen insbesondere die polyedrische Bindungsdelokalisation in der Käfig-Verbindung 2 und stehen in guter Übereinstimmung mit den Aussagen des Modells, das im zweiten Teil der Arbeit beschrieben wird.

Eine Versuchsserie bestehend aus Halogenierungen (mit Br₂ und Cl₂) und Dehydrohalogenierungen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen wurde durchgeführt, mit dem Ziel, die Konfiguration einer nicht-benzenoiden Doppelbindung in 1 chemisch zu invertieren. Dabei zeigt sich, daß die Eliminierungsreaktionen aus den bisher nicht beschriebenen Halogenderivaten 13 (Additionsprodukt von 1 mit 2 mol Br₂) und 14 (Additionsprodukt von 1 mit 1 mol Cl₂) anders als üblich, nämlich Debromierung bei 13 bzw. cis-Eliminierung von HCl bei 14, ablaufen. Mögliche Ursachen dieses Verhaltens werden diskutiert.

Der Abbau der Käfig-Verbindung 2 zu Phenantren und Naphtalin, der als ersten Reaktionsschritt eine photochemische Valenzisomerisierung beinhaltet, wurde erstmalig durchgeführt und kinetisch (UV spektroskopisch und gaschromatographisch) untersucht. Ein Reaktionsmechanismus wird vorgeschlagen und im zweiten Teil der Arbeit mit modelltheoretischen Argumenten untermauert.

Das neu entwickelte graphentheoretisch-algebraische Modell des Konnektivitätsgraphen ermöglicht es, Valenzisomerisierungen vom Typ derer, die im experimentellen Teil der Arbeit beschrieben werden und anderer, nur aufgrund der topologischen Eigenschaften der betreffenden Systeme, theoretisch zu untersuchen.

Die zentrale These, die bei der Modellbildung aufgestellt wurde, ist die der endosphärischen (und nicht notwendig pericyclischen) Struktur des Systems, das sich im Übergang einer konzentrierten Valenzisomerisierung befindet. Diese Struktur bedeutet, daß jedes Zentrum des Systems ("Zentrum" ist z.B. eine (CH) -Gruppe in einem $(CH)_n$ -Kohlenwasserstoff) mit jedem anderen wechselwirkt.

Der kantenbewertete vollständige Graph K_n mit Kantengewichten g ($0 \leq g \leq 1$) erwies sich als adäquates Gebilde zur Beschreibung solcher Strukturen.

Durch die Wahl eines chemisch sinnvollen, einparametrischen Kantenbewertungsverfahrens auf K_n wurde erreicht, daß man auf einfache Weise jeden zusammenhängenden Graphen mit n Ecken durch seinen Komplementärgraphen kontinuierlich ergänzen und somit "auslöschen" kann.

Verglichen mit anderen (z.B. semiempirischen und ab initio) Verfahren ist der nach dem vorliegenden Modell zu treibende Rechenaufwand stark reduziert. Trotzdem übertrifft die Aussagekraft des Modells die des HMO-Modells, mit dem es vom Rechenaufwand her vergleichbar ist.

Ausgehend von einfachen, zusammenhängenden Graphen, genannt dynamische Teilgraphen, die "6-Gerüste" in herkömmlichem Sinne (in der Modell-inherenten Interpretation aber dynamische Relationen) abbilden, werden jeweils für einen Satz solcher Graphen mit gleicher Eckenzahl die topologischen Verwandtschaftsgrade berechnet und daraus die Fähigkeiten bestimmter Systeme zu Valenzisomerisierungen vorausgesagt.

Die so erhaltenen Aussagen enthalten die Woodward-Hoffmann Regeln als Spezialfälle.

Die Übereinstimmung der Modellaussagen aufgrund der topologischen Verwandtschaftsgrade mit den eigenen experimentellen Ergebnissen betreffend Umlagerungen in Tribenzo [12] annulenen und deren Valenzisomeren und mit den literaturbekannten Valenzisomerisierungen in $(CH)_6^-$ und $(CH)_7^+$ -Systemen ist gut.

Das Modell ermöglicht Voraussagen betreffend die Fähigkeit bestimmter Systeme zu konzertierten Automerisierungen. Es erlaubt auch, zwischen konzertierten und nicht-konzertierten Automerisierungen und Valenzisomerisierungen zu unterscheiden.

Der Vorrang topologischer Aspekte gegenüber geometrischen bei der Bestimmung des chemischen Verhaltens eines Systems wird an einigen der berechneten Beispiele (z.B. Aromatisierung des Dewar-Benzols) deutlich.

Eine Grundidee, die sich bei der Modellentwicklung und bei seiner Handhabung herauskristallisiert, ist die, eine reale molekulare Struktur als Einheit zwischen dem dynamischen Teilgraphen ihrer Valenzstrichformel und dessen Komplement, also seiner Negation hinsichtlich des vollständigen Graphen, aufzufassen. Es wird vermutet, daß der Beitrag des Komplements bei der Strukturbeschreibung durch den Erwartungswert $E(R)$ charakterisiert werden kann.

Die Tragfähigkeit dieser Annahme tritt besonders bei der Anwendung des Modells auf Moleküle mit isospektralen Graphen hervor. Die Modellaussagen betreffend die ersten Ionisierungsenergien "isospektraler Moleküle" stimmen mit den in der Literatur veröffentlichten Experimentaldaten qualitativ überein.

Das Modell ermöglicht darüber hinaus Aussagen, betreffend die Neigung eines Systems zu monocyclischer oder polyedrischer Delokalisation, eine Frage, die in jüngster Zeit in Verbindung mit den Begriffen Aromatizität und Antiaromatizität große Bedeutung erlangt, aber noch keine befriedigende Antwort gefunden hatte.

Es wird gezeigt, daß in neutralen oder ionischen $(CH)_n$ -Systemen, die herkömmlich als aromatisch gelten, tatsächlich die cyclische Bindungsdelokalisation topologisch begünstigt ist, während die als "antiaromatisch" bekannten Systeme eher zu Käfig-artigen Strukturen neigen.

Die Modellaussagen hierzu werden sowohl durch Literaturdaten, als auch durch die eigenen experimentellen Ergebnisse belegt.

11. Literaturverzeichnis

- 1) R.B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew.Chem.*, 81, 21, 797, (1969)
- 2) G.Maier, Valenzisomerisierungen, Verl. Chemie, Weinheim/Bergstr., (1972)
- 3) T. Mukai, Y. Yamashita, *Tetrahedron Lett.*, 4, 357, (1978)
- 4) H.A. Staab, F. Graf, B. Junge, *Tetrahedron Lett.*, 7, 743, (1966)
- 5) H.A. Staab, F. Graf, K. Doerner, A. Nissen, *Chem.Ber.*, 104, 1159, (1971)
- 6) M.W. Tausch, M. Elian, A. Bucur, E. Cioranescu, *Chem.Ber.*, 110, 1744, (1977)
- 7) W.H. de Wolf, I.J. Landheer, F. Biekelhaupt, *Tetrahedron Lett.*, 3, 179, (1975)
- 8) W.v.E. Doering, W.R. Roth, *Angew.Chem.*, 75, 1, 27, (1963)
- 9) N.T. Anh, Die Woodward-Hoffmann Regeln und ihre Anwendung, Verl. Chemie, Weinheim/Bergstr., (1972)
- 10) L.T. Scott, M. Jones Jr., *Chemical Reviews*, 72, 2, 181, (1972)
- 11) C.W. Jefford, *J.Chem.Educ.*, 53, 8, 477, (1976)
- 12) H. Metiu, J. Ross, G.M. Whitesides, *Angew.Chem.*, 91, 5, 363, (1979)
- 13) N.D. Epiotis, *Angew.Chem.*, 86, 23, 825, (1974)
- 14) A.T. Balaban, *Rev.Roum.Chim.*, 15, 463, (1970), *ibid.* 17, 5, 865, (1972)
- 15) A.T. Balaban, *Rev.Roum.Chim.*, 17, 5, 883, (1972)
- 16) A.T. Balaban, *Rev.Roum.Chim.*, 22, 2, 243, (1977)
- 17) M.W. Tausch, E.C. Haß, P.J. Plath, *MatCh*, 7, 289, (1979)
- 18) M.W. Tausch, P.J. Plath, *Rev.Roum.Chim.*, zur Publikation angenommen
- 19) H.D. Scharf, J. Fleischhauer, H. Leismann, I. Ressler, W. Schleker, R. Weitz, *Angew.Chem.*, 91, 696, (1979)
- 20) J. Castells, M. Moreno-Marnes, *An.Quim.*, 768(2), 1935, (1972)
- 21) G. Sedelmeyer, H. Prinzbach, H.D. Martin, *Chimia*, 33, 9, 329, (1979)
- 22) J.S. Mc Kennis, L. Breuer, J.S. Ward, R. Pettit, *J.Amer. Chem.Soc.*, 93, 19, 4957, (1971)
- 23) F. Badea, *Mecanisme de reactie in chimia organica*, Ed.stiint., Bucuresti, (1973), Kap. 4 und Kap. 8
- 24) W. Hückel, W. Toppe, G. Legutke, *Liebigs Ann.Chem.*, 543, 191, (1940)
- 25) M.L. Dhar, E.D. Hughes, C.K. Ingold, A.M.M. Mandour, G.A. Maw, L.I. Woolf, *J.Chem.Soc.*, 2093, (1948)

- 26) A. Dreiding, Vortrag Univ. Zürich, 22.Sept. (1975)
- 27) E.C. Haß, P.J. Plath, U. Döring, Modelle und Moleküle, Chemie Infothek, Bremen (1976)
- 28) Organic Syntheses, Coll. Vol. 4, J. Wiley&Sons Inc., N.Y., London, S. 984; (1963)
- 29) A.C. Cope, S.W. Fenton, J.Amer.Chem.Soc., 73, 1668, (1951)
- 30) E. Müller, G. Röscheisen, Chem.Ber., 90, 543, (1957)
- 31) Houben-Weyl, Meth.d.org.Chem., vierte Aufl., Bd. 5/4, S. 744
- 32) J.F.M. Oth, H. Röttle, G. Schröder, Tetrahedron Lett., 61, (1970)
- 33) J.F.M. Oth, J.-M. Gilles, G. Schröder, Tetrahedron Lett., 67, (1970)
- 34) G. Ege, H. Vogler, Tetrahedron, 31(6), 569, (1975)
- 35) U. Schindewolf, Angew.Chem. 80, 165, (1968)
- 36) F. Winkler, Wiss.u.Fortschritt, 22, 10, 456, (1972)
- 37) J.B. Hendrickson, D.J. Cram, G.S. Hammond, Organic Chemistry, Third Edition, by Mc.Graw-Hill Inc. (in rum. Übers., Ed. stiint. si encicl., Bucuresti, 1976), S. 939, S. 523
- 38) J. Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie, neunte Aufl., S. Hirzel Verl., Stuttgart (1968), S. 863
- 39) H.A. Staab, Einf. in die org. Chemie, Verl. Chemie, Weinheim/Bergstr., (1975), S. 121, S. 89
- 40) F.B. Freeman, L.D. Smithson, A.L. Rozek, Infrared Spectra and Char. Frequ., Intersc.Publ.,N.Y.,London,Sydney, (1968)
- 41) H.A. Szymanski, Interpreted IR Spectra, Vol. 1, Plenum Press, N.Y., (1964)
- 42) M.C. Hoff, K.W. Greenlee, C.E. Boord, J.Amer.Chem.Soc., 73, 3329, (1951)
- 43) H.A. Staab, F. Graf, Chem.Ber., 103, 1107, (1970)
- 44) S.J. Christol, F.R. Stermitz, J.Amer.Chem.Soc., 82, 4692, (1960)
- 45) R.N. McDonald, D.G. Frickey, J.Amer.Chem.Soc., 90, 5315 (1968)
- 46) M.G. Evans, Trans.Faraday Soc., 35, 824, (1939)
- 47) H. Fukui, H. Fujimoto, Bull.Chem.Soc.(Japan), 40, 2018, (1967)
- 48) M.J.S. Dewar, Tetrahedron, Suppl. 8, Part I, 75, (1966)
M.J.S. Dewar, Aromaticity, Special Publ.,No. 21, Chem. Soc. London, (1967)
M.J.S. Dewar, Angew.Chem., 83, 859, (1971)
- 49) H.E. Zimmermann, J.Amer.Chem-Soc., 88, 1564, (1966)
H.E. Zimmermann, D.S. Crumrine, J.Amer.Chem.Soc., 90, 5613, (1968)
H.E. Zimmermann, Angew.Chem., 81, 45, (1969)

- 50) E.C. Haß, P.J. Plath, Bremer Briefe zur Chemie, 2, 2, 3, (1978)
- 51) E.C. Haß, P.J. Plath, in Vorbereitung
- 52) E.C. Haß, P.J. Plath, MatCh, 7, 299, (1979)
- 53) H.C. Longuet-Higgins, J.N. Murell, Proc.Phys.Soc.(London), A 68, 601, (1955)
J.N. Murell, J.Chem.Phys., 37, 1162, (1962)
J.N. Murell, The Theory of Electronic Spectra of Org. Molec., Methuen, London (1963)
- 54) S. Preskow, H.E. Simmons, T.L. Cairns, J.Amer.Chem.Soc., 88 5254, (1966)
- 55) M.J.S. Dewar, R.C. Dougherty, The PMO Theory of Organic Chemistry, Plenum Press, N.Y., London, (1975)
- 56) A.T. Balaban, D.H. Rouvray, Tetrahedron, 36, 1851, (1980)
- 57) M.W. Tausch, Beschreibung von Valenzisomerisierungen durch Strukturvariation auf vollst. Graphen, Vortrag, Bremer Konf. zur Chemie, 12. - 16. Juni 1978
- 58) M.W. Tausch, Isospektrale Graphen, Hausarbeit zur Ersten Staatspr. für das Lehramt an öff. Schulen, Bremen, 1979
- 59) M.W. Tausch, P.J. Plath, Z.f.Naturf., zur Publikation angenommen
- 60) O.E. Polanský, MatCh, 1, 183, (1975)
- 61) G. Schröder, Chem.Ber., 97, 3140, (1964)
G. Schröder, Chem.Ber., 97, 3150, (1964)
- 62) R.B. King, D.H. Rouvray, J.Amer.Chem.Soc., 99, 24, 7834, (1977)
- 63) H. Primas, W. Gans, Erfahrung und Denken, 56, 21, Drucker & Humboldt, Berlin, (1979)
- 64) F. Harary, Graph Theory, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, (1969)
- 65) A.T. Balaban, Chemical Appl. of Graph Theory, Acad.Press, London, N.Y., San Francisco, (1976)
- 66) U. Döring, P.J. Plath, MatCh, 1, 151, (1975)
- 67) E.C. Haß, P.J. Plath, MatCh, 1, 141, (1975)
- 68) A.H. Schmidt, Chemie in unserer Zeit, 11, 4, 118, (1977)
- 69) W. Haberditzl, MatCh, 7, 197, (1979)
- 70) H.H. Günthard, H. Primas, Helv.Chim.Acta, 39, 6, 1645, (1956)
dazu auch: K. Ruedenberg, J.Chem.Phys., 22, 1878, (1954)
- 71) D.H. Rouvray, Chapter 7 in Chem.Appl.of Graph Theory (Ref. 65)
- 72) I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, MatCh, 1, 171, (1975)
- 73) E. Heilbronner, H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verl. Chemie, Weinheim/Bergstr., (1968)
- 74) A.T. Balaban, F. Harary, J.Chem.Docum., 11, 4, 258, (1971)
- 75) I. Prigogine, Vom Sein zum Werden, Piper, München, Zürich, (1979) S. 92 und S. 25

- 76) P.J. Plath, *Applic. of MO-Theory in Organic Chemistry I*, Elsevier Public., S. 604, (1977)
- 77) W. Ebeling, *Strukturen bei irreversiblen Prozessen*, BSB, BG. Teubner Verlagsges., (1976)
- 78) H. Diegruber, *Hausarbeit*, Univ. Bremen, März (1977)
- 79) K.E. Wilzbach, J.S. Ritscher, L. Kaplan, *J.Amer.Chem.Soc.*, 89, 1031, (1967)
- 80) E.E. van Tamelen, S.P. Pappas, K.L. Kirk, *J.Amer.Chem. Soc.*, 92, 6092, (1971)
- 81) J.F.M. Oth, *Angew.Chem: Int.Ed.Engl.*, 7, 646, (1968)
- 82) P.J. Plath, *MatCh*, 7, 229, (1979)
- 83) J.H. Davis, K.J. Shea, R.G. Bergmann, *J.Amer.Chem.Soc.*, 99, 5, 1499, (1977)
- 84) J.F.M. Oth, *Recl.Trav.Chim.Pays Bas*, 87, 1185, (1968)
- 85) W. Adam, J.C. Chang, *Int.J.Chem.Kinet.*, 1, 487, (1969)
- 86) D. Bryce-Smith, A. Gilbert, *Tetrahedron*, 32, 1309, (1976)
- 87) D.E. Den Besten, L. Kaplan, K.E. Wilzbach, *J.Amer.Chem.Soc.*, 90, 5868, (1968)
- 88) S. Masamune, K. Fukumoto, Y. Yasunari, D. Darwish, *Tetrahedron Lett.*, 193, (1966)
- 89) H.G. Richey Jr., J.M. Richey, *J.Amer.Chem.Soc.*, 88, 4971, (1966)
- 90) J.D. Roberts, R.H. Mazur, *J.Amer.Chem.Soc.*, 73, 3542, (1951)
- 91) M.C. Carerio, W.H. Graham, J.D. Roberts, *Tetrahedron*, 11, 171, (1960)
- 92) P.J. Plath, *MatCh*, 1, 135, (1975)
- 93) P.J. Plath, *Vortrag*, 29.10.1980, Prien/Chiemsee, "Graphenth.Meth.Chem"
- 94) L. Salem, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, W.A. Benjamin, New York, N.Y., Chapter 3, (1966)
- 95) M.J.S. Dewar, G.J. Gleicher, *J.Amer.Chem.Soc.*, 87, 4, 692, (1965)
- 96) C.D. Nenitzescu, *Chimie organica*, Bd. 1, Ed.did. si ped., Bucuresti, S. 299 (1966)
- 97) A. Streitwieser Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York, S. 239, (1961)
- 98) L.J. Schaad, B.A. Hess Jr., *J.Chem.Educ.*, 51, 10, 640, (1974)
- 99) Jun-ichi-Aihara, *J.Amer.Chem.Soc.*, 98, 22, 6840, (1976)
- 100) I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, *J.Amer.Chem.Soc.*, 99, 6, 1692, (1977)
- 101) M.J.S. Dewar, G.J. Gleicher, *J.Amer.Chem.Soc.*, 87, 4, 685, (1965)
- 102) M.J.S. Dewar, C. de Llano, *J.Amer.Chem.Soc.*, 91, 4, 789, (1969)
- 103) B.A. Hess Jr., L.J. Schaad, *J.Amer.Chem.Soc.*, 93, 2, 305, (1971)

- 104) L.J. Schaad, B.A. Hess Jr., J.Amer.Chem.Soc., 94, 9, 3068, (1972)
- 105) H. Sachs, Publ.Math.,(Debrecen), 11, 119, (1964)
- 106) R. Breslow, E. Mohacsi, J.Amer.Chem.Soc., 85, 431, (1963)
- 107) I. Gutman, Theor.Chim.Acta (Berl.), 56, 89, (1980)
- 108) M.W. Tausch, P.J. Plath, Bremer Briefe zur Chemie, 2, 1, 30, (1978)
- 109) P. Bischof, R. Gleiter, R. Haider, J.Amer.Chem.Soc., 100, 4, 1036, (1978)
- 110) H. Diegruber, Bremer Briefe zur Chemie, 1, 2/3, 79, (1977)
- 111) H. Primas, Chemische Bindung, Verl.d.Fachver.d.ETH Zürich, (1973) S. 103
- 112) -Org. Electronic Spectral Data, Vol. I, Intersc.Publ.Inc., N.Y.,(1960)
-Atlas of Spectral Data and Phys.Const.for Org.Compds., CRC Press Inc., (1975)
- 113) D.J. Cram, H. Steinberg, J.Amer.Chem.Soc., 73, 5691, (1951)
D.J. Cram, H.L. Allinger, H. Steinberg, J.Amer.Chem.Soc., 76, 6132, (1954)
- 114) K. Tori, Y. Takano, K. Kitahonoki, Chem.Ber., 97, 2798, (1964)
- 115) C.D. Nenitzescu in Carbonium Ions, ed. by G.A.Olah and P.v.R. Schleyer, Intersc.Publ., N.Y., Vol. I, S. 1, (1968)
- 116) P.v.R. Schleyer, J.J. Haper, G.L. Dunn, V.J. Di Pasquo, J.R.E. Hoover, J.Amer.Chem.Soc., 89, 698, (1967)
- 117) P. Ahlberg, J.B. Grutzner, D.L. Harris, S. Winstein, J.Amer.Chem.Soc., 92, 3478, (1970)
- 118) D.W. Swalton, H. Hart, J.Amer.Chem.Soc., 89 5075, (1967)
- 119) R.K. Lustgarten, M. Brookhart, S. Winstein, J.Amer.Chem.Soc., 94, 2347, (1972)
- 120) E. Hückel, Z.Elektrochem., 43, 752, (1937)
- 121) W.v.E. Doering, L.H. Knox, J.Amer.Chem.Soc., 76, 3203, (1954)
- 122) W.v.E. Doering, F.L. Detert, ibid. 73, 876, (1951)
- 123) M.W. Tausch, A. Bucur, E. Cioranescu, Institut f. Org. Chem. Bukarest, unveröffentlichte Ergebnisse
- 124) Ref. 37, S. 523
- 125) E.C. Ashby, Th.L. Wiesemann, J.Amer.Chem.Soc., 96, 22, 7117, (1974)
- 126) H.J. Dauben Jr., F.A. Godecki, K.M. Harman, D.L. Pearson, J.Amer.Chem.Soc., 79, 4557, (1957)
- 127) J.R. Leto, F.A. Cotton, J.S. Wangh, J.Amer.Chem.Soc., 79, 978, (1957)
- 128) R.H. Cox, L.W. Harrison, W.K. Austin Jr., J.Phys.Chem., 77, 2, 200, (1973)

- 129) J. Winkler, F.W. Mc Lafferty, *J.Amer.Chem.Soc.*, 95, 22, 7533, (1973)
- 130) H.Volz, J.H. Shin, H. Prinzbach, H. Babsch, M. Christl, *Tetrahedron Lett.*, 14, 1247, (1978)
- 131) H. Prinzbach, H. Babsch, H. Fritz, *Tetrahedron Lett.*, 25, 2129, (1976)
- 132) R.E. Leone, P.v.R. Schleyer, *Angew.Chem.* 82, 22, 889, (1970)
- 133) C. Cone, M.J.S. Dewar, D. Landman, *J.Amer.Chem.Soc.*, 99, 22, 7351, (1977)
- 134) J.T. Bursey, M.M. Bursey, D.G.I. Kingston, *Chem.Rev.*, 73, 191, (1973)
- 135) J.C. Traeger, R.G. Mc Loughlin, *J.Amer.Chem.Soc.*, 99, 22, 7351, (1977)
- 136) J.L. Franklin, J.G. Dillard, H.M. Rosenstock, J.T. Herron, K. Draxl, F.H. Field, *Natl.Stand.Ref. Data Ser.*, *Natl.Bus. Stand.*, No. 26, (1969)
- 137) H.P. Figeys, M. Destrebeeq, G. Van Lommen, *Tetrahedron Lett.*, 21, 2369, (1980)
- 138) M. Christl, G. Freitag, *Angew.Chem.*, 88, 15, 508, (1976)
- 139) L. Collatz, W. Sinogowitz, *Abh.Math.Sem.Univ.Hamburg*, 21, 63, (1957)
- 140) E. Heilbronner, T.B. Jones, *J.Amer.Chem.Soc.*, 100, 6506, (1978)
- 141) M. Randic, N. Trinajstic, T. Zivkovic, *J.Chem.Soc. Faraday II*, 244, (1976)
- 142) F. Harary, A. Mowshowitz, C. King, R.C. Read, *Bull. London Math.Soc.*, 3, 321, (1971)
- 143) A. Mowshowitz, *J.Combinatorial Theory*, 12, (B), 177, (1971)
- 144) K. Kawasaki, K. Mizutani, H. Hosoya, *Nat.Sci.Report (Ochanomizu University)* 22, 181, (1971)
- 145) H.J. Schwenk, *New Directions in the Theory of Graphs*, ed. by F. Harary, *Acad.Press*, N.Y., (1973)
- 146) W.C. Herndon, *Tetrahedron Lett.*, 671, (1974)
- 147) W.C. Herndon, M.L. Ellzey Jr., *Tetrahedron*, 31, 99, (1975)
- 148) E. Heilbronner, *MatCh*, 5, 105, (1979)
- 149) E. Kreyszig, *Statistische Methoden und ihre Anwendungen*, Vandenhoeck&Ruprecht, Göttingen, (1975)
- 150) H.P. Kinder, *Stochastische Methoden*, Univ. Bremen, WS 1975/76
- 151) P.J. Plath, *Dissertation*, TU Berlin, (1972)
- 152) A.M. Butlerov, *Z.Chem.Pharm.*, 4, 552, (1861)
- 153) W.J. Hehre, R.F. Steward, J.A. Pople, *J.Chem.Physics*, 51, 2657, (1970)
- 154) L. Asbrink, C. Fridh, E. Lindolm, *J.Amer.Chem.Soc.*, 94, 5501, (1972)

ANHANG

I. Definitionen graphentheoretischer Begriffe⁺

Den im Laufe der Arbeit benutzten graphentheoretischen Begriffen liegen folgende Definitionen zugrunde:

Graph: Ein Graph $G(V, E)$ besteht aus einer Eckenmenge V und einer Kantenmenge E , mit:

$$V = \{v_j / j=1, 2, \dots, n\}$$

$$E = \{ \{v_i, v_j\} / v_i, v_j \in V \text{ und } v_i \text{ ist verbunden mit } v_j \}$$

Einfacher Graph: $G(V, E)$ heißt einfacher Graph, wenn für zwei Ecken $v_i \neq v_j$ mit $v_i, v_j \in V$ gilt: $\{v_i, v_j\}$ kommt als Kante in E höchstens einmal vor.

Multigraph: $G(V, E)$ heißt Multigraph, wenn es Eckenpaare $v_i \neq v_j$ gibt, so daß in E mehrere Kanten $\{v_i, v_j\}$ vorkommen.

Beispiel: $V = \{v_1, v_2, v_3, v_4\}$

$$E = \{ \{v_1, v_2\}_1, \{v_1, v_2\}_2, \{v_2, v_3\}, \{v_3, v_4\} \}$$

$G(V, E)$ hat zwei Kanten zwischen v_1 und v_2 .

Diese Kanten wurden indiziert.

Eckengrad (Knotengrad): Der Grad einer Ecke v_i in $G(V, E)$ ist gleich der Anzahl der mit v_i inzidenten Kanten.

Regulärer Graph: $G(V, E)$ heißt regulär, wenn alle Eckengrade in G untereinander gleich sind.

Cubischer Graph: Ein regulärer Graph mit Eckengrad 3 heißt cubischer Graph.

⁺) Zur Einführung in die Graphentheorie siehe auch Ref. 64

Vollständiger Graph K_n : Der vollständige Graph K_n ist ein einfacher Graph mit n Ecken und der Eigenschaft: $\{v_i, v_j\} \in E$ für jedes $v_i \neq v_j, v_i, v_j \in V$.

Multivollständiger Graph K_n^p : Der multivollständige Graph K_n^p ist ein Multigraph in dem jedes Eckenpaar $v_i \neq v_j$ durch genau p Kanten verbunden ist.

Komplement: $\bar{G}(V, \bar{E})$ heißt Komplement des einfachen Graphen $G(V, E)$ in Bezug auf K_n , wenn gilt:
 $\{v_i, v_j\} \in E \iff \{v_i, v_j\} \notin \bar{E}$ für alle $v_i \neq v_j, v_i, v_j \in V$

Vollständiger bipartiter Graph $K_{m,n}$: $G(V, E)$ ist ein vollständiger bipartiter Graph $K_{m,n}$, wenn $V = V_m \cup V_n$, so daß:
 1- für jede Kante $\{v_i, v_j\} \in E$ gilt: $v_i \in V_m$ und $v_j \in V_n$ oder
 $v_i \in V_n$ und $v_j \in V_m$
 2- für jede Ecke $v_i \in V_m$ gilt: es gibt $\{v_i, v_j\} \in E$ für alle $v_j \in V_n$

(d.h. jede Ecke aus der Teilmenge V_m ist nur mit Ecken aus V_n verbunden usw. mit jeder Ecke aus V_n)

Weg: Auf einem Graphen $G(V, E)$ heißt eine Kantenfolge der Form:
 $(\{v_1, v_2\}, \{v_2, v_3\}, \{v_3, v_4\}, \dots, \{v_{l-1}, v_l\})$ Weg der Länge $l-1$.

Hamilton-Kreis: Auf einem Graphen $G(V, E)$ heißt eine Kantenfolge der Form:
 $(\{v_1, v_2\}, \{v_2, v_3\}, \dots, \{v_{l-1}, v_l\}, \{v_l, v_1\})$
 Hamilton-Kreis der Länge l .

Zusammenhängender Graph: $G(V, E)$ heißt zusammenhängend, wenn für jedes Eckenpaar $v_i \neq v_j, v_i, v_j \in V$ mindestens ein Weg existiert, der v_i mit v_j verbindet.

Kreis C_n : C_n ist ein einfacher, zusammenhängender, regulärer Graph 2. Grades mit n Ecken.

Isomorphe Graphen: $G_1(V_1, E_1)$ und $G_2(V_2, E_2)$ heißen isomorph, wenn es eine Abbildung f gibt, so daß

1- $f: V_1 \rightarrow V_2$ ist bijektiv und

2- $\{v_i, v_j\} \in E_1 \iff \{f(v_i), f(v_j)\} \in E_2$

(d.h. die Beziehung "benachbart" bleibt erhalten)

Gilt zusätzlich $V_2 = V_1$ und $E_2 = E_1$, so ist der Isomorphismus ein Automorphismus.

Homomorphe Graphen: $G_1(V_1, E_1)$ und $G_2(V_2, E_2)$ heißen homomorph, wenn es eine Abbildung f gibt, so daß:

1- $f: V_1 \rightarrow V_2$ und

2- $\{v_i, v_j\} \in E_1 \implies \{f(v_i), f(v_j)\} \in E_2$

Gilt zusätzlich $V_2 = V_1$ und $E_2 = E_1$, so heißt der Homomorphismus Endomorphismus.

(Der Übergang von einem Multigraphen $G_1(V, E_1)$ zu einem einfachen Graphen $G_2(V, E_2)$ mit der Eigenschaft $E_2 \subseteq E_1$ entspricht also einer Homomorphismenbildung.

Homöomorphe Graphen: $G_1(V_1, E_1)$ und $G_2(V_2, E_2)$ heißen homöomorph, wenn der eine Graph sich durch eine endliche Anzahl von Halbierungen seiner Kanten in einen, zu dem anderen Graphen isomorphen Graphen überführen läßt.

(Halbierung der Kante $\{v_i, v_j\}$ heißt, sie durch eine neue Ecke v_k und zwei Kanten mit der Eigenschaft:

$\{v_i, v_k\}, \{v_k, v_j\}$ ersetzen)

Plättbarer Graph: $G(V, E)$ heißt genau dann plättbar, wenn seine Projektion auf die Ebene so gezeichnet werden kann, daß sich keine Kanten kreuzen.

Satz von Kuratowski: $G(V, E)$ ist genau dann plättbar, wenn er keine zu K_5 oder $K_{3,3}$ homöomorphe Teilgraphen enthält.

Kantenvereinigung, Kantenschnitt und Kantendifferenz Ecken-
gleicher Graphen:

Seien $G_1(V, E_1)$ und $G_2(V, E_2)$. Dann sind die Kantenvereinigung, der Kantenschnitt und die Kantendifferenz wie folgt definiert:

- Kantenvereinigung $G_1 \cup_e G_2 = G_3(V, E_3)$ mit $E_3 = E_1 \cup E_2$
- Kantenschnitt $G_1 \cap_e G_2 = G_4(V, E_4)$ mit $E_4 = E_1 \cap E_2$
- Kantendifferenz $G_1 \setminus_e G_2 = G_5(V, E_5)$ mit $E_5 = E_1 \setminus E_2$

Fraktionierte Dimension eines Graphen⁺

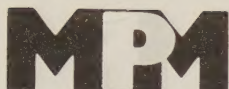
Sei $G^*(V, E)$ ein Konnektivitätsgraph (siehe Abschnitt 4.3.) für einen gegebenen Wert des Parameters R und $\underline{R}(G^*) = [r_{i,j}]$ die entsprechende Konnektivitätsmatrix.

Dann heißt der Mittelwert aller Spaltensummen aus $\underline{R}(G^*)$, d.h.:

$$D(G^*) = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n r_{i,j} \quad ; \quad r_{i,j} \in \underline{R}(G^*)$$

fraktionierte Dimension des Graphen $G(V, E)$.

⁺) F.J.Plath, Vortrag auf der EUCHEM-Konferenz "Logische Strukturen", 27. - 31. Okt. 1980, Prien/Chiemsee



**minerva
publikation**

Minerva-Fachserie Naturwissenschaften

Wolfgang Maass

Contributions to α - and β -Recursion Theory

Habilitationsschrift, Universität München, 1977

1978. IV, 107 Seiten. Br. DM 24,—

ISBN 3-597-10015-5

Wolf Wölfel

Kernrelaxationsuntersuchungen der Molekülbewegung im

Flüssigkristal PAA

Dissertation, Universität Stuttgart, 1978

1978. IV, 199 Seiten. Br. DM 32,—

ISBN 3-597-10030-9

Wolfgang Rump

Beiträge zur Darstellungstheorie der Zahlringe

Dissertation, Universität Stuttgart, 1978

1978. XII, 68 Seiten. Br. DM 24,—

ISBN 3-597-10041-4

Peter Schnittker

Beiträge zur Theorie chemischer und biochemischer Oszillationen

Dissertation, Universität Bremen, 1978

1979. XII, 113 Seiten. Br. DM 24,—

ISBN 3-597-10077-5

Kurt Ulbricht

Wahrscheinlichkeitsfunktionen im neunzehnten Jahrhundert

Die verschiedenen Ausprägungen des Begriffs der Wahrscheinlichkeitsfunktion im neunzehnten Jahrhundert

Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1979

1980. XX, 180 Seiten zuzüglich 42 Seiten Anhang. Br. DM 38,—

ISBN 3-597-10224-7

Meinhard Grubert

Mucilage or gum in seeds and fruits of angiosperms

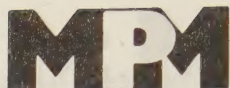
A review

1981. VIII, 397 Seiten. Br. DM 48,—

ISBN 3-597-10279-4

Minerva Publikation Saur GmbH

Postfach 710640, Pöossenbacherstr. 2b, 8000 München 71



**minerva
publikation**

Minerva-Fachserie Naturwissenschaften

Wolfgang Fichtner

**Synthesen, Charakterisierung und Reaktionen von Übergangsmetall-
carbonylkomplexen mit Tetraalkyl- und Tetraphenyldistiban-Liganden**

Dissertation, Universität Bremen, 1980

1981. VI, 125 Seiten. Br. DM 28,—

ISBN 3-597-10338-3

Helmut Weigel

Eigenschaften der oszillierenden Briggs-Rauscher-Reaktion

Spektralphotometrische Untersuchungen mit mikrocomputergesteuerter
Photonenzählung

Dissertation, Universität Bremen, 1980

1981. XII, 171 Seiten. Br. DM 38,—

ISBN 3-597-10339-1

Holger Bienhold

**Beteiligung cholinergere Synapsen an den zentralen Kompensations-
prozessen nach unilateraler Labyrinthektomie bei Rana temporaria L.**

Dissertation, Universität Bremen, 1979

1981. IV, 105 Seiten. Br. DM 28,—

ISBN 3-597-10340-5

Dervis Balci

Zur Theorie der topologischen n-Gruppen

Dissertation, Universität Bremen, 1978

1981. X, 74 Seiten. Br. DM 28,—

ISBN 3-597-10341-3

Minerva Publikation Saur GmbH
Postfach 710640, Pörsenbacherstr. 2b, 8000 München 71

ISBN 3-597-10346-4